Molekulargewichtsbestimmungen

von Salzen in Methyl- und Äthylalkohol nach der Siedemethode neben Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit derselben Salze in obigen Lösungsmitteln und in Wasser.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Armin Kerler
aus Memmingen.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Mit Genehmigung der philosophischen Fakultät gedruckt.

Referent: Prof. Dr. Beckmann.

Promotionsprüfung: 6. Juni 1894.

Meinen teueren Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0129

Einleitung.

Zweck der folgenden Versuche ist, zu untersuchen, ob und wie weit sich Methyl- und Äthylalkohol zu Molekulargewichtsbestimmungen von Salzen durch die Siedemethode eignen und ob sich Abweichungen analog wie bei Wasser durch die Dissociationstheorie von Svante Arrhenius erklären lassen.

Über Dampfdrucke von äthylalkoholischen Salzlösungen wurden von Raoult (Comptes rend. 107, 442. 1888) umfangreiche Versuche angestellt. Bei seinen Betrachtungen über diese Versuche, die manche Unregelmässigkeiten ergaben, sucht Raoult für einige dieser Unregelmässigkeiten den Grund darin, dass er annimmt, dass die einzelnen Salzmoleküle Äthylalkohol in bestimmter Menge addieren. So berechnete er

für Lithiumchlorid die Formel: $LiCl5C_2H_5OH$,
„ Lithiumbromid „ „ $LiBr5C_2H_5OH$,
„ Calciumchlorid „ „ $CaCl_2 3C_2H_5OH$.

Diese drei Salze sowie Kaliumacetat, mit welchem Raoult normale Resultate erhielt, sollen u. a. in die Reihe meiner Versuchssalze aufgenommen werden.

Siedeversuche in Äthylalkohol führte als erster Beckmann (Ztschr. f. phys. Chem. VI, 437) an 18 verschiedenen Körpern, darunter auch einigen Salzen aus. Die gefundenen Abweichungen erklärt Beckmann weiter nicht und äussert sich nur allgemein:

„Wie weit hier eine Bindung von Lösungsmittel „und die elektrolytische Dissociation in Frage kommen,

„kann erst durch weitere Versuche entschieden werden, „zu denen die mitgeteilten Zahlen anregen sollen."

Über Molekulargewichtsbestimmungen in Methylalkohol findet sich in der Litteratur nur eine einzige Mitteilung von Paal (Berl. Ber. XXV. 1892. I, 1232), welcher sich gelegentlich einer Arbeit „Über die Peptonsalze des Glutins" des Methylalkohols als geeignetsten Lösungsmittels zur Bestimmung des Molekulargewichts einiger Salze bediente. Ausser in Methylalkohol führte Paal auch mehrere Molekulargewichtsbestimmungen in Äthylalkohol aus und schreibt über seine Beobachtungen Folgendes:

„Siedeversuche in Äthylalkohol mit salzsaurem „Anilin und salzsaurem Phenyldihydrochinazolin ergaben „annähernd richtige Werte, wenn man statt der von „Beckmann gefundenen Konstanten von 11,5 der Be„rechnung eine molekulare Erhöhung von 10 zu Grunde „legt. Für die freien Basen fand ich dagegen dieselbe „Konstante wie Beckmann. Wasser dissociiert die „Salze ebenfalls; man findet daher auch bei den Siede„versuchen nur das halbe Molekulargewicht. Auffallender „Weise verhält sich Methylalkohol ebenso wie Wasser, „während ich erwartet hatte, dass er gleich seinem Homo„logen keine Dissociation veranlassen würde. Beck„mann hat bei seinen Versuchen Methylalkohol nicht „angewendet. Ich habe daher auch bei diesem Lösungs„mittel Vorversuche an Salzen und Basen mit bekanntem „Molekulargewicht ausgeführt. Es stellte sich heraus, „dass im Mittel die aus den Versuchen abgeleitete Kon„stante mit der aus der Verdampfungswärme berechneten „molekularen Siedepunktserhöhung 8,8 nahezu überein„stimmt. Bei den Salzen ist natürlich das gefundene „Molekulargewicht zu verdoppeln."

Es sei hier gleich erwähnt, dass sich meine Versuche mit salzsaurem Anilin, welches ich in meine Versuchsreihe aufgenommen habe, mit denen von Paal

annähernd decken; eine vollständige Dissociation in Methylalkohol bezw. darauf hinweisende Siedeversuche fand ich nur bei einem von meinen 14 Versuchssalzen, dem Chinolintartrat.

Vergleichende Versuche über die Leitfähigkeit von wässerigen, methyl- und äthylalkoholischen Salzlösungen sind nach Ostwald (Lehrb. d. allg. Chemie 2. Aufl. II. Bd. S. 706) von Fitzpatrik (Phil. Mag. [5] 24, 377. 1887) und vorher von Vicentini (Mem. Acc. Torino 36, 1884 nach Beibl. 9, 131. 1885) ausgeführt worden, jedoch wurde auf Herstellung wasserfreier Lösungsmittel von beiden keine besondere Sorgfalt verwandt. Die Ergebnisse waren allgemein nur derart, dass alkoholische Lösungen sehr viel schlechter leiten als wässerige.

Mit wirklich wasserfreiem Äthylalkohol glaubt Völlmer gearbeitet zu haben, der laut seiner Dissertationsschrift (Halle a. S. 1892) 9 Salze in Bezug auf ihre Leitfähigkeit in alkoholischer Lösung eingehenden Studien unterwarf. Von seinen Versuchssalzen habe ich Lithiumchlorid, Kaliumjodid, Calciumchlorid und Kaliumacetat ebenfalls untersucht und zu seinen Bestimmungen gut passende Werte gefunden.

Apparate.

A. Siedeapparat.

Die Siedeversuche wurden in dem bekannten Beckmannschen Siedeapparat ausgeführt. Der Kühler für das Siedegefäss war an dieses direkt steil angeschmolzen und genügend weit, um $^1/_4$ Pastillen von 12 mm Durchmesser einführen zu können. Als Heizquelle diente ein sog. Kranzbrenner.

B. Apparat zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit.

Um thatsächlich Vergleiche zwischen Siedeversuchen und Leitversuchen anstellen zu können, erschien es un-

bedingt notwendig, beide Versuchsreihen womöglich unter denselben Bedingungen auszuführen; in erster Linie gehören hierher ähnliche Konzentrationen und gleiche Temperaturen.

Am einfachsten wäre es nun scheinbar freilich gewesen, wenn ich die Siedeversuche mit den entsprechenden Leitversuchen direkt zu einem Versuche vereinigt hätte, Konzentration und Temperatur wären dann sicher dieselben gewesen. Von einer direkten Verbindung musste ich jedoch Abstand nehmen, weil die beim Kochen fortwährend aufsteigenden Dampfblasen die Bildung eines Minimum im Telephon sicher vereitelt hätten. Zur Umgehung dieses Übelstandes wurde folgendermassen verfahren:

Der zur Ausführung der Versuche dienende Apparat war im grossen und ganzen der von Kohlrausch angegebene, bestehend aus einem Bunsenschen Flaschenelement, einem kleinen Induktorium, einer Messbrücke, einem Rheostaten, einem Thermostaten für 25° C. und einem Telephon. Als Zugabe kam nur eine Vorrichtung hinzu, welche es ermöglichte, Bestimmungen bei dem Siedepunkte nahen Temperaturen auszuführen. Im folgenden versuche ich, die Entstehung dieses Apparates wiederzugeben:

Der Grundgedanke war, bei den Bestimmungen bei hohen dem Siedepunkte der zu untersuchenden Lösungen nahen Temperaturen das Widerstandsgefäss den Dämpfen dieses Lösungsmittels oder einer bei ungefähr derselben Temperatur siedenden Flüssigkeit auszusetzen. Bei meinen Versuchen mit Äthylalkohol wandte ich als Siedeflüssigkeit stets Äthylalkohol (Siedepunkt 77 — 78° C.), bei meinen Versuchen mit Methylalkohol entweder Methylalkohol (Siedepunkt 65° C.) oder Chloroform (Siedepunkt 61° C.) an.

Um ein rasches Arbeiten zu ermöglichen, liess ich mir einen Dampfmantel aus Glas (vergl. Fig. 1) mit

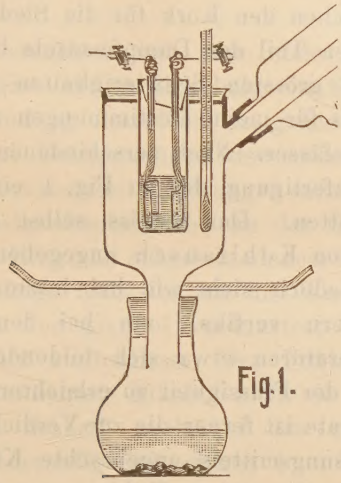

Fig. 1.

angeschmolzenem Liebigschen Kühler anfertigen, über dessen untere Verengung ein durchbohrter Kork geschoben wurde, der auf drei bereitstehende Kölbchen mit oben genannten Siedeflüssigkeiten gut passte. Auf diese Art konnte ich ohne weitere Manipulationen durch blosses Wechseln des Kölbchens die Leitfähigkeit in demselben Apparat bei verschiedenen gewünschten Temperaturen bestimmen. Der den Dampfmantel oben schliessende, gut passende Kork erhielt eine entsprechend grosse Centralbohrung für das Widerstandsgefäss und eine kleine seitliche für ein Thermometer zur Kontrollierung der Temperatur. Das betreffende Siedekölbchen kam auf ein Drahtnetz zu stehen und wurde von einem Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt. Zur Vermeidung des lästigen Stossens der Flüssigkeiten wurden in die Kölbchen kleine Stückchen eines Thontellers gegeben. Beim Gebrauche des Apparates zeigte das Kontrolthermometer anfangs ein mit der Länge des Kochens stetiges Steigen der

Temperatur im Dampfmantel an. Diese Erscheinung wurde durch direkte Wärmestrahlung verursacht und durch Zwischenschiebung eines Asbesttellers mit centraler Bohrung zwischen den Kork für die Siedekölbchen und den erweiterten Teil des Dampfmantels beseitigt.

Auf die grössten Schwierigkeiten stiess ich bei der Wahl eines für meine Bestimmungen zweckmässigen Widerstandsgefässes. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde zur Anfertigung des in Fig. 1 eingesetzten Gefässes geschritten. Das Gefäss selbst ist cylindrisch analog dem von Kohlrausch angegebenen; die Elektroden sind jedoch nicht wie bei letzterem horizontal gestellt sondern vertikal, um bei dem Siedepunkte nahen Temperaturen etwa sich bildenden Blasen das Aufsteigen in der Flüssigkeit zu erleichtern. Wesentlich an dem Apparate ist ferner die zur Verdichtung des verdunsteten Lösungsmittels angebrachte Kühlvorrichtung. Zur Erreichung der nötigen Kühlung wurde nämlich der nach unten etwas konisch verlaufende Deckel des Apparates direkt in einen Wasserkühler verwandelt, indem er hohl aus Platinblech construiert und mit einem Ansatz zum Ein- und einem Ansatz zum Ausfliessen von Kühlwasser versehen wurde. Der Deckel sitzt mit seinem flachen Rande dicht auf dem oben abgeschliffenen Gefässrand und ist von 3 Öffnungen (Röhren) durchsetzt, von denen die grössere centrale zur Einführung der Pipette bestimmt und während des Versuchs mit einem gut passenden Glasstopfen verschlossen ist, während die beiden anderen kleineren, die nach oben etwas verlängert sind, zur Aufnahme der zu den Elektroden führenden mit Quecksilber halb gefüllten Glasröhren dienen. Einer Drehung und Senkung dieser genau passenden Glasröhren innerhalb ihrer Platinführung und dadurch bewirkter Verschiebung der Elektroden wurde durch Anschmelzen zweier Nasen an die Glasröhren, welche genau in Ausschnitte des Führungsrohres passen, vorgebeugt. Das in

genannten Glasröhren befindliche Quecksilber, in welches oben dicke Kupferdrähte einlaufen, vermittelt die metallische Berührung zwischen diesen und den beiden Elektroden.

Bei Vorversuchen mit dem eben beschriebenen Widerstandsgefäss stellte sich bald ein Mangel heraus, der die Verwendung desselben zu genauen Messungen ausschloss. Bei Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeiten in konzentrierten Lösungen setzte sich nämlich über der Flüssigkeitsoberfläche an der Gefässwandung gewöhnlich ein Ring von ausgeschiedenem Salz ab, indem die Lösung infolge Adhäsion an der Wandung emporstieg, woselbst der Alkohol verdunstete und das ausgeschiedene Salz zurückliess. Der Fehler lag daran, das der oben verdichtete Alkohol nicht an der Wandung zurücklief und deshalb auch auf das ausgeschiedene Salz nicht wiederauflösend wirken konnte. Wie sich später herausstellte, ist der Apparat dennoch gut verwendbar, wenn man das Widerstandsgefäss nur so weit in den Dampfmantel bringt, als gerade die zu untersuchende Lösung reicht; in diesem Falle wirkt der oben herausragende Teil des Widerstandsgefässes, der von der Luft umspült wird, als Luftkühler, der verdichtete Alkohol läuft an der Gefässwandung zurück (wenigstens grossenteils), und eine Ausscheidung von Salz findet nicht statt.

Es handelte sich nun darum, zu erproben, ob die Wasserkühlung nicht vollständig durch Luftkühlung ersetzt werden kann, durch welche Kühlart auch ein besserer Abschluss der Luft bezw. Luftfeuchtigkeit ermöglicht wäre. Folgendes Gefäss entsprach den an es gestellten Anforderungen vollständig. Es hat die in Fig. 2 wiedergegebene Form, die sich mit der Form des von Voellmer benützten Widerstandsgefässes (Voellmer, Dissertation. Halle a. S. 1892. Tafel 1, Fig. 2) annähernd deckt.

Das nach unten etwas konisch verlaufende 30 ccm haltende Gefäss kommt bei Bestimmungen bei höheren Temperaturen ebenfalls nur so weit in den Kork des Dampfmantels, dass die Oberfläche der zu prüfenden

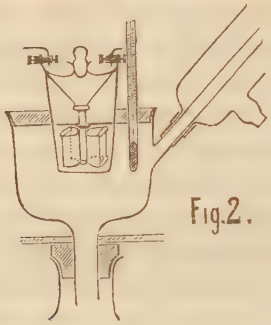

Fig. 2.

Flüssigkeit nur wenig unter die untere Seite des Korkes reicht. Der Kork sowohl als der obere von der Luft umspülte Teil des Widerstandsgefässes kühlen den unten zur Verdunstung gelangenden Alkohol genügend ab, was aus mehreren hintereinander angestellten Vorversuchen bei verschiedenen Temperaturen, wobei schliesslich bei 25° C. gemachte Bestimmungen mit anfangs bei dieser Temperatur gemachten vollständig übereinstimmten, genügend erhellt. Wenn bei Versuchen bei höheren Temperaturen der aufs feinste eingeschliffene Glasstopfen auch nur lose aufsitzen darf, so genügt doch die bei einem einmaligen Schütteln zwischen Stopfen und Hals haften bleibende Spur der Bestimmungsflüssigkeit, den Zutritt von Luft vollständig abzuhalten. Der verdichtete Alkohol muss an der Gefässwandung zurücklaufen, und eine Ausscheidung von Salz ist somit ausgeschlossen.

Einer Verkrümmung der x-förmig zu einander stehenden Elektroden ist durch 6 Glasbindungen vorgebeugt.

Lösungsmittel und Salze.

1) Methylalkohol. Den von der Firma Kahlbaum in Berlin als aceton- und wasserfrei bezogenen

Methylalkohol bewahrte ich über Ätzkalk und Atzbaryt auf und rektifizierte, da er sich wie Äthylalkohol nur äusserst schwierig vollständig wasserfrei aufbewahren lässt, zu meinen Versuchen immer nur kleine Mengen mit allen Vorsichtsmassregeln zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit (Chlorcalcium-Verschluss). So erhielt ich unter Anwendung des Linnemannschen Apparates bei 720 bis 725 mm Druck konstant ein bei 64,8° bis 65° C. übergehendes Produkt, das ich in kleine wohlverschlossene Gläschen abfüllte. Die Jodoformprobe auf Aceton zeigte stets dessen Abwesenheit an.

2) Äthylalkohol. Dieser stammte ebenfalls von Kahlbaum und wurde in analoger Weise wie der Methylalkohol über Ätzkalk und Ätzbaryt aufbewahrt und rektifiziert. Ätzbaryt zeigt die vollständige Entwässerung des Alkohols durch Gelbfärbung an. Bei 740 mm Druck ging er konstant bei 77,9° — 78° über. Aufbewahrung wie bei Methylalkohol angegeben.

3) Salze. Auf die Salze werde ich bei den einzelnen Versuchen speziell zurückkommen. Allgemein sei hier nur erwähnt, dass ich auf absolute Trockenheit derselben ein besonderes Augenmerk richtete.

Ausführung, Berechnung und Anordnung der Versuche.

Über die Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhungen sei bemerkt, dass jedem Versuch 1 oder 2 Kontrolversuche folgten und dass mit den Beobachtungen des Thermometers Beobachtungen des Barometers Hand in Hand gingen. Versuche bei grösseren Barometerschwankungen wie bei Gewitterbildung finden in folgendem keine Aufnahme. Die Berechnungen erfolgten nach den Formeln

$$M = \frac{K \cdot g}{A} \qquad \text{und} \qquad K = \frac{M \cdot A}{g}$$

Es bedeuten:

M = Molekulargewicht,
K = Konstante des Lösungsmittels,
A = Siedepunktserhöhung,
g = g Substanz auf 100 g Lösungsmittel.

Bei den Leitversuchen musste, da in demselben Widerstandsgefässe Bestimmungen von ziemlich konzentrierten und auch ziemlich verdünnten Lösungen ausgeführt wurden, besonders auf gute Platinierung der beiden Elektroden gesehen werden. In vorzüglicher Weise gelang dies unter Benützung eines Akkumulators, dessen zwei Volt starker Strom in halbminutigem Wechsel 20 Minuten durch eine 10prozentige Platinchloridlösung geschickt wurde.

Mit meinem auf diese Art platinierten Widerstandsgefäss erhielt ich selbst bei nur 1 Ohm Vergleichswiderstand ein gut brauchbares Minimum im Telephon.

Die Kapazitätsbestimmung geschah nach der üblichen Weise mit $^1/_{50}$ Normalchlorkaliumlösung und wurde im Laufe der Versuche oft erneuert. Bei fast allen Bestimmungen schaltete ich fünf verschiedene Vergleichswiderstände ein und nahm von den erhaltenen Resultaten das arithmetische Mittel als richtig an.

Den Berechnungen, die sämtlich mit 4stelligen Logarithmen ausgeführt wurden, liegen die Formeln

$$\mu = K \cdot \frac{a \cdot v}{b \cdot w} \text{ und } K = \mu : \frac{a \cdot v}{b \cdot w}$$

zu Grunde. Dabei bedeuten

μ = molekulare Leitfähigkeit,
K = Kapazität des Apparates,
a = linker Teil der Massbrücke,
b = rechter „ „ „
v = Anzahl Liter, in welcher das Molekulargewicht der zu untersuchenden Substanz in Grammen enthalten ist, und
w = eingeschalteter Vergleichswiderstand (Ohms).

Den Bestimmungen bei dem Siedepunkte nahen Temperaturen gingen stets Vergleichsbestimmungen bei 25° C. voraus und waren deshalb meine beiden Thermostaten so aufgestellt, dass das Widerstandsgefäss ohne weiteres aus dem einen in den anderen eingesetzt werden konnte.

Die Leitfähigkeit meiner Lösungsmittel glaubte ich wegen ihrer verschwindenden Grösse im Vergleich zu der grösstenteils sehr guten Leitfähigkeit der Versuchslösungen ruhig vernachlässigen zu können. Da ich meine Versuchssalze auch zum Vergleich in Wasser leitete, so soll auch dessen Leitfähigkeit für sich hier aufgeführt werden:

w	50	100	200	300	500	700	800	1000	1100
Wasser (k = 116,033)	1,7	3,5	7	11	18				
Methylalkohol (k = 155,8) . . .		3	6	8	15	21	24	30	
Äthylalkohol (k = 106,61) . . .						1,5		2,5	3,0

Diese Bestimmungen wurden bei 25° C. ausgeführt. Die in dieser Tabelle aufgeführten Zahlen zeigen den abgelesenen linken Teil der Messbrücke = a bei den unter w angegebenen Vergleichswiderständen an. Aus diesen Zahlen berechnet sich die spezifische Leitfähigkeit im Mittel

für Wasser auf 0,000004134,
„ Methylalk. „ 0,000004678,
„ Äthylalk. „ 0,000000262.

Bei der nun folgenden Mitteilung der Resultate meiner Bestimmungen werde ich zunächst Salz für Salz einzeln behandeln und dann die Gesamtergebnisse meiner Arbeit allgemeinen Betrachtungen unterziehen.

Resultate der Versuche.

Bei den Molekulargewichtsbestimmungen steht ein für allemal in der ersten Rubrik die angewandte Menge des betreffenden Lösungsmittels in Grammen, in der zweiten die auf 100 Gramm Lösungsmittel zugegebene Menge des betr. Salzes in Grammen, in der dritten die abgelesene Siedepunktserhöhung in Graden Celsius und endlich in der vierten das aus der betr. Konzentration durch Berechnung gefundene Molekulargewicht.

Bei den Leitungsversuchen kommen in die erste Rubrik die gestöpselten Vergleichswiderstände (Ohms), in die zweite das abgelesene a der Messbrücke und in die dritte das aus den bekannten Werten berechnete μ zu stehen.

Wurden Vergleichsversuche in verdünnnten Alkoholen mit bekanntem Prozentgehalt angestellt, so finden diese in folgendem im Anschluss an den Versuch mit unverdünntem Alkohol Aufnahme.

Bestimmung der Konstanten für Methylalkohol mit Acetanilid.

$C_6H_5NH\,(CH_3CO) = 135.$

			K
12,05	1,881	0,124	8,9
„	3,378	0,196	8,88
„	5,979	0,388	8,76
„	8,88	0,550	8,36
			34,90 : 4 = **8,725.**

Reines Acetanilid wurde wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisiert und hatte den Schmelzpunkt 113.

Wie sich aus obigen Zahlen ersehen lässt, stimmt das Mittel derselben 8,725 mit der aus der Verdampfungs-

wärme berechneten Zahl 8,8 nahezu überein, weshalb ich auch stets in die Berechnungsformel für K 8,8 einsetzte.

Lithiumchlorid.

LiCl = 42,5.

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

12,09	2,505	0,684	32,23
„	6,008	2,029	26,05
„	8,634	3,394	22,38
12,00	1,488	0,394	33,23
„	3,945	1,217	28,52
„	5,58	1,864	26,34
„	7,6025	2,915	22,95
13,05	2,6337	0,745	31,109
„	3,727	1,106	29,654
„	5,0728	1,649	27,071
„	7,6084	2,824	23,709.

b) Äthylalkohol:

13,03	1,4175	0,432	37,734
„	5,0169	2,03	28,42
„	7,9716	4,08	22,469
13,35	2,006	0,645	35,76
„	3,3805	1,2	32,396
„	5,0112	1,982	29,076
„	8,0479	4,1	22,573.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 114,666). 25° C.

	a) v = 0,3524.			b) v = 1,0572.	
1	498	40,07	1	338	61,90
2	664	39,92	2	504	61,58
3	749	40,19	3	603	61,38
4	800	40,40	4	670	61,52
5	834	40,59	5	718	61,72
		201,17 : 5 = **40,234.**			308,10 : 5 = **61,62.**

c) $v = 3{,}1716$.			d) $v = 9{,}5148$.		
4	466	79,50	10	454	90,72
5	522	79,60	12	499	90,55
6	567	79,49	14	537	90,40
7	605	79,79	16	571	90,76
8	636	79,52	20	624	90,55
		397,90 : 5 = **79,58.**			452,98 : 5 = **90,596.**

e) $v = 28{,}5444$.

25	431	99,17
30	476	99,10
35	515	99,28
40	548	99,15
45	577	99,19

495,89 : 5 = **99,178.**

B. in Methylalkohol (K = 118,55).

25° C.			61° C.		
a) $v = 0{,}3856$.					
3	302	6,5	3	436	11,61
5	418	6,539	5	563	11,73
10	590	6,551	10	721	11,77
15	684	6,572	15	797	11,92
20	743	6,583	20	840	11,95
		32,745 : 5 = **6,549.**			58,98 : 5 **11,796.**

b) $v = 0{,}5784$.

(K = 119,45.)

3	327	11,06	2	326	16,71
5	448	11,09	3	419	16,61
10	619	11,09	5	546	16,62
15	709	11,09	10	707	16,66
20	763	10,99	15	786	16,92
		55,32 : 5 = **11,064.**			83,52 : 5 = **16,704.**

c) v = 1,7352.

3	275	26,19	3	359	38,69
5	386	26,05	5	483	38,71
10	558	26,13	10	651	38,65
15	654	26,11	15	738	38,91
20	718	26,37	20	790	38,97
		130,85 : 5 = **26,17.**			193,93 : 5 = **38,786.**

d) v = 8,676.

5	196	50,53	5	252	69,82
10	328	50,58	10	404	70,26
20	491	50,58	20	577	70,68
30	594	50,55	30	672	70,78
40	661	50,52	40	733	71,12
		252,76 : 5 = **50,552.**			352,66 : 5 = **70,532.**

C. in Äthylalkohol (K = 103,43).

25° C. 77° C.

a) v = 0,4245.

20	431	1,663	7	422	4,581
25	486	1,661	8	456	4,612
30	531	1,685	9	483	4,558
35	569	1,656	10	511	4,588
40	601	1,653	15	610	4,578
		8,318 : 5 = **1,6636.**			22,917 : 5 = **4,5834.**

b) v = 1,2735.

20	426	4,888	10	446	10,60
25	482	4,903	15	547	10,60
30	527	4,89	20	620	10,75
35	567	4,923	25	671	10,75
40	599	4,919	30	708	10,64
		24,523 : 5 = **4,9046.**			53,34 : 5 = **10,668.**

c) v = 3,8205.

30	395	8,598	20	451	16,23
35	433	8,620	25	506	16,19
40	466	8,600	30	552	16,23
50	522	8,628	35	591	16,31
60	567	8,616	40	622	16,26
		43,062 : 5 = **8,6124.**			81,22 : 5 = **16,244.**

d) v = 11,4615.

70	427	12,62	40	431	22,45
80	459	12,57	50	486	22,41
90	489	12,60	60	532	22,46
100	516	12,64	70	571	22,54
110	539	12,60	80	603	22,50
		63,03 : 5 = **12,606.**			112,36 : 5 = **22,472.**

e) v = 17,1922.

100	441	14,03	50	412	24,91
120	487	14,06	70	496	25,00
130	507	14,06	80	529	24,96
140	525	14,03	90	559	25,05
150	542,5	14,11	100	585	25,07
		70,29 : 5 = **14,058.**			124,99 : 5 = **24,998.**

Versuch e) mit 2,5 % Wasserzusatz:

f) v = 17,639.

80	409	15,79
90	438	15,80
100	464	15,80
110	488	15,81
120	509	15,76
		78,96 : 5 = **15,792.**

Versuch e) mit 5 % Wasserzusatz:

g) v = 18,109.

80	424	17,24	40	433	35,75
90	453	17,24	50	489	35,70
100	479	17,22	60	535	35,92
110	503	17,23	70	574	36,04
120	524	17,18	100	658	36,03
		86,11 : 5 = **17,222.**			179,44 : 5 = **35,888.**

Das zu den Versuchen angewandte Chlorlithium stammte von der Firma Kahlbaum in Berlin und wurde vor den einzelnen Versuchen stets je 2 Stunden in einer Liebigschen Ente bei 100° C. ausgetrocknet. Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben sowohl in Methyl- wie in Äthylalkohol zu niedere und mit zunehmender Konzentration abfallende Werte, eine Eigentümlichkeit, die sich bei den meisten Salzen wiederholt und die den bei Wasser gemachten Beobachtungen widerspricht. Wasser leitet das Salz ziemlich gut, schlechter Methyl-, noch schlechter Äthylalkohol. Folgende Zahlen sollen das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit in den 3 Lösungsmitteln nach einer graphischen Darstellung berechnet veranschaulichen. Nehme ich für alle Verdünnungen die molekulare Leitfähigkeit in Wasser gleich 100 % an, so berechnet sich die molekulare Leitfähigkeit

bei v = 0,3524 in Methylalkohol auf 16,155 %,
„ v = 1,7352 „ „ „ 36,86 %,
„ v = 8,676 „ „ „ 56,607 %,
„ v = 0,3524 „ Äthylalkohol „ 3,728 %,
„ v = 1,7352 „ „ „ 7,74 %,
„ v = 8,676 „ „ „ 12,877 %,

demnach ist die molekulare Leitfähigkeit

bei v = 0,3524 in CH_3OH 6,189 mal kleiner als in H_2O,
„ v = 1,7352 „ „ 2,713 „ „ „ „ „ „,
„ v = 8,676 „ „ 1,766 „ „ „ „ „ „,
„ v = 0,3524 „ C_2H_5OH 26,824 „ „ „ „ „ „,

bei v = 1,7352 in C_2H_5OH 12,907mal kleiner als in H_2O,
„ v = 8,676 „ „ 7,765 „ „ „ „ „ „
„ v = 0,3524 „ „ 4,333 „ „ „ „ CH_3OH,
„ v = 1,7352 „ „ 4,763 „ „ „ „ „ „
„ v = 8,676 „ „ 4,396 „ „ „ „ „ „

Während also die Verhältniszahlen der molekularen Leitfähigkeit der methyl- und äthylalkoholischen Lösungen in Bezug auf die Werte der molekularen Leitfähigkeit in Wasser sich beträchtlich ändern und zwar derart, dass mit zunehmender Verdünnung die Werte der methyl- und äthylalkoholischen Lösungen den Werten der wässrigen Lösungen näher rücken, bleibt, wie aus obigen Zahlen ersichtlich, das gegenseitige Verhältnis der Werte in Methyl- und in Äthylalkohol ein ziemlich konstantes.

Die Versuche mit Wasserzusatz zeigen, dass Wasser keinen so bedeutenden Einfluss auf die Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen ausübt, wie ihm gewöhnlich beigemessen wird; die molekulare Leitfähigkeit wird zwar eine bessere, doch hätte ich auf Zusatz von 5% Wasser (Versuch g), besonders wenn ich die Werte von äquimolekularen wässrigen Lösungen damit vergleiche, viel bedeutendere Abweichungen erwartet.

Worin das Abfallen der Werte bei den Molekulargewichtsbestimmungen mit zunehmender Konzentration seinen Grund hat, muss vorerst unentschieden bleiben, indem die Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit ein Steigen der Werte erwarten liessen.

Lithiumbromid.

LiBr = 87,0.

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

13,15	2,0152	0,272	65,197
„	4,7954	0,725	58,206
„	7,9733	1,271	55,205

13,15	11,3619	1,885	53,042
„	16,0266	2,81	50,179
13,04	1,5958	0,234	60,013
„	5,3635	0,842	56,055
„	7,9294	1,29	54,092
„	13,4954	2,34	50,752
„	16,6625	2,982	49,172.

b) Äthylalkohol:

15,18	3,8432	0,427	103,50
„	8,5415	1,169	84,02
„	13,1133	2,1	71,81
„	17,6297	3,257	62,27
15,09	2,2352	0,231	111,27
„	5,599	0,702	91,72
„	8,3406	1,152	83,26
„	13,3936	2,142	71,90.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 111,2).

a) v = 0,5627.

25° C.			61° C.		
1	418	44,92	1	524	68,89
2	589	44,82	2	688	68,98
3	683	44,91	3	769	69,42
4	742	44,95	4	817	69,82
5	782	44,86	5	849	70,34
		224,46 : 5 = **44,892.**			347,45 : 5 = **69,49.**

b) v = 1,6881.

2	386	59,02	1	342	97,59
3	485	58,93	2	508	96,94
4	556	58,75	3	608	97,05
5	611	58,98	4	675	97,47
6	653	58,88	5	722	97,50
		294,56 : 5 = **58,912.**			486,55 : 5 = **97,31.**

c) v = 5,0643.

4	327	68,53	4	456	118,0
6	422	68,52	5	511	117,7
8	493	68,45	6	556	117,5
10	548	68,25	7	594	117,7
12	593	68,37	8	626	117,9
		342,12 : 5 = **68,424.**			588,8 : 5 = **117,76.**

d) v = 15,1929.

20	468	74,30	10	435	130,0
25	524	74,40	15	535	129,6
30	569	74,33	20	606	129,9
40	638	74,40	25	659	130,6
			30	700	131,4
		297,43 : 4 = **74,357.**			651,5 : 5 = **130,3.**

B. in Methylalkohol (K = 111,2).

	25° C.			61° C.	
		a) v = 0,8883.			
4	429	18,50	3	464	28,83
5	484	18,52	4	535	28,42
6	529	18,48	5	590	28,42
7	568	18,56	6	634	28,50
8	598	18,38	7	669	28,52
		92,44 : 5 = **18,488.**			142,69 : 5 = **28,538.**
		b) v = 2,6649.			
7	419	30,53	5	431	44,89
8	452	30,55	6	476	44,86
9	481	30,52	7	513	44,58
10	507	30,46	8	547	44,74
11	531	30,50	10	603	45,01
		152,56 : 5 = **30,512.**			224,08 : 5 = **44,816.**

c) v = 7,9947.

15	411	41,35	10	404	60,27
17	441	41,26	15	503	59,96
20	482	41,36	20	576	60,37
25	537	41,26	25	630	60,54
30	582	41,25	30	672	60,67
		206,48 : 5 = **41,296.**			301,81 : 5 = **60,362.**

d) v = 23,9841.

40	427	49,69	30	452	73,33
50	483	49,83	33	476	73,43
60	528	49,73	35	491	74,54
70	566	49,68	40	523	73,10
80	599	49,82	50	579	73,35
		248,75 : 5 = **49,75.**			367,75 : 5 = **73,55.**

C. in 95 vol. % Methylalkohol (K = 111,2).

25° C. 61° C.

a) v = 0,93502.

5	477	18,96	2	368	30,27
6	522	18,92	3	466	30,24
7	560	18,91	4	537	30,15
8	593	18,93	5	592	30,17
9	621	18,93	6	636	30,26
		94,65 : 5 = **18,93.**			151,09 : 5 = **30,218.**

b) v = 2,805.

10	479	28,68	5	414	44,08
11	502	28,57	6	459	44,11
12	524	28,63	7	497	44,03
13	544	28,56	8	530	43,97
15	579	28,60	10	586	44,14
		143,04 : 5 = **28,608.**			220,33 : 5 = **44,066.**

c) v = 8,415.

20	435	36,02	13	436	55,67
25	490	35,97	14	454	55,59
30	536	36,03	15	471	55,55
40	607	36,14	17	503	55,47
50	658	36,00	20	543	55,60
		180,16 : 5 = **36,032.**			277,88 : 5 = **55,576.**

d) v = 12,6225.

30	456	39,22	20	463	60,52
40	528	39,25	22	486	60,33
45	557	39,21	25	518	60,39
50	583	39,00	30	565	60,80
60	627	39,32	40	633	60,52
		196,00 : 5 = **39,2.**			302,56 : 5 = **60,512.**

Versuch d) nach Zugabe von 5 ccm Wasser auf 15 ccm der Verdünnung d):

25° C. 28,75 % Wasser haltend.

e) v = 16,83.

30	372	36,96
40	441	36,91
50	497	36,98
60	543	37,06
		147,91 : 4 = **36,977.**

D. in Äthylalkohol (K = 103,43).

25° C.			78° C.		
a) v = 0,616.					
10	417	4,557	5	451	10,44
12	462	4,559	6	497	10,49
15	516	4,528	7	535	10,47
17	547	4,527	8	570	10,55
20	588	4,545	9	597	10,48
		22,716 : 5 = **4,543.**			52,43 : 5 = **10,486.**

25° C.			77° C.		
b) v = 1,848.					
20	436	7,389	10	442	15,14
25	491	7,375	13	505	15,00
30	536	7,358	15	539	14,89
35	574	7,355	18	584	14,90
40	607	7,381	20	612	15,08
		36,858 : 5 = **7,372.**			75,01 : 5 = **15,002.**
c) v = 5,544.					
40	424	10,55	20	411	20,00
50	480	10,58	25	466	20,01
60	525	10,55	30	512	20,04
70	563	10,55	35	550	20,02
80	596	10,57	40	584	20,12
		52,80 : 5 = **10.56.**			100,19 : 5 = **20,038.**
d) v = 16,632.					
100	443	13,68	50	427	25,52
110	467	13,70	60	472	25,63
120	489	13,72	70	510	25,58
130	508	13,67	80	543	25,55
140	526	13,63	90	573	25,64
		68,40 : 5 = **13,68.**			127,92 : 5 = **25,584.**

E. in 95 vol. % Äthylalkohol (K = 103,43).

25° C.			77° C.		
a) v = 0,6436.					
10	475	6,023	5	499	13,26
12	521	6,036	6	545	13,29
14	559	6,030	7	586	13,45
16	591	6,012	8	617	13,41
18	619	6,008	9	646	13,50
		30,109 : 5 = **6,0218.**			66,91 : 5 = **13,382.**

b) v = 1,9308.

20	478	9,143	7	414	20,16
22	503	9,185	8	446	20,10
23	514	9,187	10	501	20,04
25	535	9,196	13	566	20,03
30	581	9,237	15	601	20,04
		45,948 : 5 = **9,1896.**			100,37 : 5 = **20,074.**

c) v = 5,7924.

40	452	12,34	20	466	26,13
43	470	12,35	22	490	26,16
45	481	12,33	25	521	26,07
48	497	12,33	30	567	26,12
50	507	12,31	35	604	26,08
		61,66 : 5 = **12,332.**			130,56 : 5 = **26,112.**

d) v = 17,3772.

80	406	15,38	40	421	32,73
90	435	15,40	50	476	32,72
100	461	15,40	60	522	32,77
120	507	15,43	70	561	32,89
150	562	15,40	80	593	32,80
		77,01 : 5 = **15,402.**			163,91 : 5 = **32,782.**

Das von der Firma Kahlbaum bezogene Salz wurde vor dem Gebrauche analog dem Chlorid behandelt.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben in Methylalkohol wie beim Chlorid zu niedere und abfallende Werte, die Werte in Äthylalkohol indessen fallen mit zunehmender Konzentration, wenn man von den ersten Versuchen, die gewöhnlich fehlerhaft sind, absieht, vom Normalwert bis 62 ab.

Nehme ich die molekulare Leitfähigkeit in Wasser gleich 100 an, so berechnen sich die prozentuellen Werte

für die äquimolekularen alkoholischen Lösungen folgendermassen:

bei 0,8883 in Methylalkohol auf 35,9 %,
„ 2,6649 „ „ „ 48,05 %,
„ 7,9947 „ „ „ 58,163 %,
„ 0,8883 „ Äthylalkohol „ 10,68 %,
„ 2,6649 „ „ „ 13,38 %,
„ 7,9947 „ „ „ 16,2 %.

Die molekulare Leitfähigkeit von Bromlithium ist also:

bei v = 0,8883 in CH_3OH 2,785 mal kleiner als in H_2O,
„ v = 2,6649 „ „ 2,081 „ „ „ „ „
„ v = 7,9947 „ „ 1,719 „ „ „ „ „
„ v = 0,8883 „ C_2H_5OH 9,363 „ „ „ „ „
„ v = 2,6649 „ „ 7,472 „ „ „ „ „
„ v = 7,9947 „ „ 6,172 „ „ „ „ „
„ v = 0,8883 „ „ 3,361 „ „ „ „ CH_3OH,
„ v = 2,6649 „ „ 3,591 „ „ „ „ „
„ v = 7,9947 „ „ 3,584 „ „ „ „ „

Wir sehen auch hier wieder, dass sich die in Methyl- und Äthylalkohol gefundenen Werte mit zunehmender Verdünnung den Werten äquimolekularer wässriger Lösungen nähern, während ihr gegenseitiges Verhältnis ziemlich gleich bleibt.

Auffallend sind die Verschiedenheiten, welche sich bei den Bestimmungen in 95 vol. % Alkoholen ergaben. Während auch hier wieder wie bei Lithiumchlorid die molekulare Leitfähigkeit in wasserhaltigem Äthylalkohol besser ist als in wasserfreiem, weisen die Ergebnisse bei Methylalkohol auf das gerade Gegenteil hin. Besonders drastisch bestätigt dies der Versuch mit 28,75 % Wasser haltendem Methylalkohol. Bei diesem Versuch ist v = 16,83. Vergleicht man nun diesen Versuch mit den aus absolutem Methylalkohol und reinem Wasser sich ergebenden Werten bei gleichem v, wobei für die wässrige Lösung die molekulare Leitfähigkeit = 75 und

für die absolut. methylalkoholische = 45,5 sich aus graphischen Darstellungen ablesen lassen, so findet man, dass sich diese Werte mit dem aus dem Gemisch erhaltenen von 36,977 kaum vergleichen lassen.

Ginge ich mit dem Wasserzusatz weiter und weiter, so würde und müsste ich schliesslich wieder aufsteigende Werte und bei unendlicher Verdünnung mit den Wasserwerten übereinstimmende Werte erhalten. Während also Wasserzusatz bis zu einem gewissen Grade zu einer methylalkoholischen Salzlösung (ich spreche hier gleich allgemein von methylalkoholischen Salzlösungen, weil ich bei meinen späteren Versuchen keine Unregelmässigkeiten beobachtete) einerseits deren molekulare Leitfähigkeit herunterdrückt, wird umgekehrt Methylalkoholzusatz zu einer wässrigen Salzlösung bis zu einem gewissen Grade deren molekulare Leitfähigkeit herunterdrücken. Demnach liesse sich durch umfangreichere Versuche eine Mischung von Methylalkohol und Wasser herausfinden, welche gleiche Werte wie absoluter Methylalkohol gibt.

Die Leitfähigkeit in einem Gemisch erscheint also durchaus nicht als die Summe der Komponenten, wie man vielleicht erwarten könnte.

Natriumbromid.

NaBr = 103.

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

15,19	2,1981	0,285	67,87
„	3,861	0,54	62,95
„	5,4786	0,78	61,809
„	7,653	1,11	60,67
15,1	1,1304	0,14	71,053
„	2,4152	0,33	64,4
„	4,311	0,61	62,19
„	7,388	1,07	60,76.

b) Äthylalkohol. In wasserfreiem Äthylalkohol ist das wasserfreie Salz selbst beim Kochen nur so minimal löslich, dass Molekulargewichtsbestimmungen nicht ausgeführt werden können. Spuren Wasser verbessern die Löslichkeit erheblich.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 116,033).

25° C.

a) v = 0,7665.

1		437	**69,04.**

b) v = 2,2995.

3	494	86,80	
4	566	86,94	
5	620	87,06	
6	662	87,08	
7	695	86,84	
		434,72 : 5 =	**86,944.**

c) v = 6,8985.

7	470	101,4	
8	503	101,3	
9	532	101,1	
10	559	101,5	
11	582	101,3	
		506,6 : 5 =	**101,32.**

d) v = 20,6955.

20	480	110,9	
25	536	110,6	
30	581	111,1	
35	618	111,0	
40	649	111,0	
		554,6 : 5 =	**110,92.**

B. in Methylalkohol (K = 112,2).

25° C. 65° C.

a) v = 2,3516.

3	260	30,91		3	350	47,31	
5	371	31,13		5	479	48,51	
10	535	30,36		10	644	47,73	
15	631	30,08		15	734	48,64	
20	701	30,92					
		153,4 : 5 =	**30,68.**			192,19 : 4 =	**48,047.**

b) v = 3,5274.

3	235	40,52	3	319	61,79
5	339	40,60	5	435	60,92
10	504	40,20	10	609	61,65
15	604	40,23	20	754	60,64
20	670	40,17			
		201,72 : 5 = **40,344.**			245,00 : 4 = **61,25.**

c) v = 10,5822.

3	117	52,37	5	249	78,74
5	181	52,48	10	399	78,83
10	303	51,62	15	499	78,84
15	393	51,25	20	570	78,72
20	463	51,19	30	665	78,57
		258,91 : 5 = **51,782.**			393,70 : 5 = **78,74.**

Das wiederholt aus Wasser umkrystallisierte Salz wurde fein zerrieben und in einer Liebigschen Ente 2 Stunden bei 100° C. ausgetrocknet, desgleichen die aus dem Salze gepressten Pastillen, wie bei allen hygroskopischen Salzen. Da das völlig wasserfreie Salz in ganz absolutem Alkohol nahezu unlöslich ist, konnten in diesem Lösungsmittel weder Molekulargewichtsbestimmungen noch Leitversuche angestellt werden.

Die aus den Molekulargewichtsbestimmungen in Methylalkohol hervorgegangenen Werte sind zu niedrig und mit zunehmender Konzentration abfallend.

Die molekulare Leitfähigkeit in Methylalkohol beträgt, die in Wasser = 100 angenommen:

bei v = 2,3516 = 35,06 %,
„ v = 3,5274 = 43,38 %,
„ v = 10,5822 = 49,55 %; sie ist also
„ v = 2,3516 2,852 mal kleiner als in Wasser,
„ v = 3,5274 2,305 „ „ „ „ „
„ v = 10,5822 2,018 „ „ „ „ „

Kaliumjodid.

KJ = 165,6.

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

17,4	3,7133	0,24	136,154
„	5,0788	0,355	125,89
„	7,158	0,54	116,684
15,07	1,3636	0,08	149,996
„	3,345	0,238	123,68
„	5,6038	0,415	118,826
„	8,1055	0,63	113,37.

b) Äthylalkohol:

15,01	2,2338	0,165	155,68
15,12	1,9735	0,14	162,108.

Trockenes Jodkalium löst sich in völlig entwässertem Äthylalkohol sehr schwer und langsam auf.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 116,033).

25° C.

a) v = 1,3579.

1	393	102,1
2	564	102,0
3	660	102,0
4	722	102,3
5	764	102,0
		510,4 : 5 = **102,08.**

b) v = 4,0737.

3	423	115,5
4	494	115,3
5	550	115,5
6	594	115,3
7	631	115,4
		577,0 : 5 = **115,4.**

c) v = 12,2211.

10	475	128,3
12	521	128,6
14	559	128,4
16	592	128,6
20	645	128,8
		642,7 : 5 = **128,54.**

d) v = 36,6633.

20	394	138,3
25	448	138,1
30	492	137,4
35	531	137,6
40	564	137,6
		689,0 : 5 = **137,8.**

B. in Methylalkohol (K = 112,2).

	25° C.			65° C.	
			a) v = 3,52.		
3	270	48,7		3	343	68,76
5	381	48,6		5	464	68,37
10	551	48,4		10	635	68,71
15	649	48,7		15	724	69,05
20	711	48,6		20	778	69,20
		243,0 : 5 = **48,6.**				344,09 : 5 = **68,818.**
			b) v = 5,28.		
5	326	57,29		5	395	77,32
10	492	57,37		10	566	77,25
15	593	57,54		15	662	77,36
20	660	57,49		20	724	77,69
25	709	57,73		25	766	77,57
		287,42 : 5 = **57,484.**				387,59 : 5 = **77,518.**
			c) v = 15,84.		
5	161	68,21		5	212	95,41
10	279	68,79		10	349	95,30
15	365	68,10		15	444	94,62
20	434	68,16		20	518	95,57
25	491	68,60		25	575	96,20
30	537	68,74		30	618	95,57
		410,60 : 6 = **68,433.**				572,67 : 6 = **95,445.**

C. in Äthylalkohol (K = 103,43).

	25° C.			77° C.	
			a) v = 13,126.		
40	410	23,58		20	380	41,60
50	459	23,03		30	478	41,43
60	504	22,98		40	544	40,48
70	539	22,68		50	599	40,55
80	568	22,30		60	639	40,04
		114,57 : 5 = **22,914.**				204,10 : 5 = **40,82.**

b) v = 39,378.

100	372	24,13	70	427	43,36
120	414	24,07	80	459	43,19
150	468	23,94	90	489	43,21
200	540	23,91	100	519	42,95
250	594	23,84	120	560	43,20
		119,89:5=**23,978.**			215,91:5=**43,182.**

Das neutral reagierende reine Präparat wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und in fein zerriebenem Zustande bei 100° C. getrocknet.

Die Molekulargewichtsbestimmungen lieferten in Methylalkohol zu niedere und abfallende Werte, in Äthylalkohol annähernd richtige.

In Wasser leitet das Salz sehr gut, verhältnismässig gut auch in Methyl- und Äthylalkohol.

Nehme ich wie früher die molekulare Leitfähigkeit in Wasser = 100 an, so berechnet sich die molekulare Leitfähigkeit

bei v = 3,52 in Methylalkohol auf 42,81 %,
„ v = 5,28 „ „ „ 48,5 %,
„ v = 13,126 „ „ „ 51,538 %,
„ v = 15,84 „ „ „ 52,239 %,
„ v = 13,126 „ Äthylalkohol „ 17,628 %,
„ v = 15,84 „ „ „ 17,633 %.

Hieraus folgt: die molekulare Leitfähigkeit ist

bei v = 3,52 in CH_3OH 2,335 mal kleiner als in H_2O
„ v = 5,28 „ „ 2,061 „ „ „ „ „
„ v = 13,126 „ „ 1,94 „ „ „ „ „
„ v = 15,84 „ „ 1,914 „ „ „ „ „
„ v = 13,126 „ C_2H_5OH 5,673 „ „ „ „ „
„ v = 15,84 „ „ 5,671 „ „ „ „ „
„ v = 13,126 „ „ 2,924 „ „ „ „ CH_3OH
„ v = 15,84 „ „ 2,962 „ „ „ „ „ .

Ammoniumnitrat.

$(NH_4)\ NO_3 = 80.$

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

15,14	0,8917	0,11	71,336
„	1,6823	0,22	67,29
„	2,5297	0,34	65,53
„	4,2952	0,58	65,16
„	6,0713	0,79	67,77
15,6	0,916	0,111	72,62
„	2,1209	0,273	68,35
„	3,29	0,43	67,33
„	4,6782	0,605	68,046
„	6,5801	0,8232	70,33.

b) Äthylalkohol:

15,1	0,7914	0,105	86,67
„	2,00	0,285	80,70
„	2,9764	0,431	79,41
„	4,0132	0,576	80,12
15,22	1,224	0,17	82,86
„	1,9927	0,285	80,407
„	3,5611	0,515	79,52
„	5,23	0,73	82,39.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 116,033).

25° C.

a) v = 0,8288.			b) v = 2,4864.		
1	446	77,43	2	401	96,58
2	616	77,13	3	501	96,56
3	707	77,34	4	572	96,36
4	764	77,80	5	626	96,61
5	802	77,91	6	668	96,74
		387,61 : 5 = **77,522.**			482,85 : 5 = **96,57.**

c) v = 7,4592.

6	440	113,6
7	478	113,4
8	511	113,3
9	540	113,2
10	566	113,1

566,6 : 5 = **113,32.**

d) v = 22,3776.

20	491	125,2
21	503	125,1
22	514	124,8
23	525	124,8
25	546	124,9

624,8 : 5 = **124,96.**

e) v = 67,1328.

50	457	131,1
55	481	131,2
60	502	130,8
65	523	131,4
70	541	131,2

655,7 : 5 = **131,14.**

B. in Methylalkohol (K = 112,2).

25° C. 65° C.

a) v = 2,328.

3	289	35,39	3	323	41,55
5	404	35,42	5	440	41,05
10	579	35,91	10	612	41,08
15	672	35,68	15	705	41,62
20	733	35,86	20	761	41,59

178,26 : 5 = **35,652.** 206,89 : 5 = **41,378.**

b) v = 3,492.

3	256	44,94	3	328	63,75
5	364	44,84	5	450	64,12
10	533	44,71	10	620	63,59
15	632	44,84	15	711	64,25
20	696	44,84	20	767	64,51

224,17 : 5 = **44,834.** 320,22 : 5 = **64,044.**

c) v = 10,476.

3	126	56,52	5	248	77,56
5	194	56,58	10	395	76,76
10	325	56,59	15	497	77,45
20	491	56,71	20	570	77,89
30	591	56,63	30	664	77,45
		283,03 : 5 = **56,606.**			387,11 : 5 = **77,422.**

C. in Äthylalkohol (K = 103,43).

25° C. 77° C.

a) v = 3,703.

10	244	12,36	10	354	20,98
20	394	12,45	20	519	20,66
30	493	12,42	30	576	20,84
40	564	12,39	35	619	20,74
50	618	12,39	40	691	21,40
		62,01 : 5 = **12,402.**			104,62 : 5 = **20,924.**

b) v = 7,406.

10	165	15,14	10	252	25,80
20	284	15,19	20	402	25,74
30	371	15,06	30	502	25,72
40	444	15,29	40	575	25,90
50	499	15,26	50	626	25,64
100	665	15,21			
		91,15 : 6 = **15,19.**			128,80 : 5 = **25,76.**

c) v = 14,812.

40	310	17,19	40	457	32,21
50	360	17,22	50	510	31,86
70	441	17,25	60	554	31,68
90	503	17,21	70	591	31,60
100	529	17,19	100	672	31,37
150	628	17,23			
		103,29 : 6 = **17,215.**			158,72 : 5 = **31,744.**

Obige Versuche wurden mit selbstdargestelltem, reinem, neutralem und sorgfältig getrocknetem Ammoniumnitrat ausgeführt.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben in Methylalkohol um wenig zu niedere Werte, während aus Äthylalkohol normale Werte resultierten.

Die Leitfähigkeit in Wasser = 100 angenommen, beträgt die molekulare Leitfähigkeit

bei v = 2,4864 in Methylalkohol 39,35 %,
„ v = 7,4592 „ „ 46,77 %,
„ v = 10,476 „ „ 48,38 %,
„ v = 2,4864 „ Äthylalkohol 11,39 %,
„ v = 7,4592 „ „ 13,44 %,
„ v = 10,476 „ „ 13,67 %.

Die molekulare Leitfähigkeit ist also

bei v = 2,4864 in CH_3OH 2,541mal kleiner als in H_2O,
„ v = 7,4592 „ „ 2,138 „ „ „ „ „
„ v = 10,476 „ „ 2,067 „ „ „ „ „
„ v = 2,4864 „ C_2H_5OH 8,78 „ „ „ „ „
„ v = 7,4592 „ „ 7,46 „ „ „ „ „
„ v = 10,476 „ „ 7,31 „ „ „ „ „
„ v = 2,4864 „ „ 3,455 „ „ „ „ CH_3OH,
„ v = 7,4592 „ „ 3,484 „ „ „ „ „
„ v = 10,476 „ „ 3,536 „ „ „ „ „ .

Hydroxylaminchlorhydrat.

$NH_2 . OH . HCl = 69,6.$

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

16,11	3,0384	0,492	54,34
„	5,4953	0,919	52,62
„	7,2296	1,201	53,80
„	10,157	1,640	54,5

16,17	1,2888	0,194	58,46
„	3,2758	0,52	55,44
„	5,2968	0,845	55,16
„	9,3858	1,47	56,18.

b) Äthylalkohol:

14,00	2,11	0,212	114,36
„	5,5585	0,69	92,641
„	9,6943	1,27	87,783
15,55	1,9601	0,245	92,004
„	3,6578	0,494	85,15
„	6,4893	0,854	87,385
„	8,9530	1,27	81,788.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 111,2).

	25° C.			61° C.	
		a) v = 0,7945.			
1	421	64,24	1	524	97,27
2	591	63,84	2	688	97,40
3	685	64,06	3	768	97,47
4	743	63,86	4	816	97,74
5	784	64,13	5	848	98,58
		320,13 : 5 = **64,026.**			488,46 : 5 = **97,692.**
		b) v = 2,3835.			
3	483	82,37	1	339	135,9
4	454	82,37	2	505	135,2
5	608	82,21	3	605	135,4
6	651	82,37	4	671	135,2
7	685	82,25	5	719	135,6
		411,57 : 5 = **82,314.**			677,3 : 5 = **135,46.**

c) v = 7,1505.

4	334	99,65	3	394	172,8
6	429	99,54	4	464	172,1
8	500	99,38	5	520	172,2
10	556	99,54	6	565	172,2
12	601	99,77	7	603	172,5
		497,88 : 5 = **99,576.**			861,8 : 5 = **172,36.**

d) v = 21,4515.

10	327	115,8
20	493	116,0
30	594	116,2
40	661	116,2
50	709	116,1
		580,3 : 5 = **116,06.**

B. in Methylalkohol (K = 111,2).

25° C. 61° C.

a) v = 1,1881.

3	346	23,31	3	430	33,23
4	413	23,25	4	500	33,03
5	469	23,34	5	556	33,09
6	514	23,30	6	600	33,03
7	552	23,26	7	637	33,12
		116,46 : 5 = **23,292.**			165,50 : 5 = **33,1.**

b) v = 3,5643.

4	267	36,09	4	337	50,36
5	312	35,94	5	388	50,24
6	353	36,03	6	432	50,22
8	421	36,01	8	503	50,12
10	476	35,99	10	559	50,25
		180,06 : 5 = **36,012.**			251,19 : 5 = **50,238.**

c) v = 10,6929.

20	447	48,06	10	365	68,34
22	471	48,10	15	463	68,34
25	502	47,93	20	534	68,14
30	548	48,04	25	589	67,87
40	618	48,08	30	633	68,36
		240,21 : 5 = **48,042.**			341,05 : 5 = **68,21.**

d) v = 32,0787.

40	405	60,67	30	425	87,82
50	459	60,50	35	463	87,84
60	505	60,61	40	497	88,08
70	543	60,53	50	552	87,82
80	576	60,53	60	597	88,02
		302,84 : 5 = **60,568.**			439,58 : 5 = **87,916.**

C. in Äthylalkohol (K = 117,907).

25° C. 77° C.

a) v = 2,2747.

30	477	9,849	17	463	16,44
31	485	9,842	18	477	16,42
32	493	9,847	19	491	16,44
33	501	9,856	20	504	16,44
34	508	9,840	21	516	16,44
		49,234 : 5 = **9,8468.**			82,18 : 5 = **16,436.**

b) v = 6,8241.

50	417	11,52	40	470	17,84
55	441	11,54	42	482	17,83
60	463	11,56	44	494	17,85
65	483	11,57	46	505	17,84
70	501	11,54	50	525	17,78
		57,73 : 5 = **11,546.**			89,14 : 5 = **17,828.**

c) v = 20,4723.

100	399	16,03	70	418	24,77
120	444	16,06	80	451	24,78
140	482	16,04	90	481	24,86
160	515	16,03	100	507	24,80
180	545	16,06	110	531	24,84
		80,22 : 5 = **16,044.**			124,05 : 5 = **24,81.**

d) v = 61,4169.

300	481	22,38	170	467	37,33
320	497	22,37	180	482	37,43
330	504	22,29	190	495	37,36
340	512	22,34	200	508	37,40
350	519	22,32	210	520	37,35
		111,70 : 5 = **22,34.**			186,89 : 5 = **37,374.**

Die Molekulargewichtsbestimmungen des reinen salmiakfreien und trockenen Kahlbaumschen Präparates ergeben in Methylalkohol zu niedere und in Äthylalkohol zu hohe Werte.

Die molekulare Leitfähigkeit in Wasser = 100 angenommen, beträgt dieselbe

bei v = 1,1881 in Methylalkohol 32,805 %,
„ v = 2,2747 „ „ 36,585 %,
„ v = 20,4723 „ „ 47,826 %,
„ v = 1,1881 „ Äthylalkohol 11,267 %,
„ v = 2,2747 „ „ 12,008 %,
„ v = 20,4723 „ „ 13,89 %.

Die molekulare Leitfähigkeit des Salzes ist also

bei v = 1,1881 in CH_3OH 3,048 mal kleiner als in H_2O,
„ v = 2,2747 „ „ 2,733 „ „ „ „ „
„ v = 20,4723 „ „ 2,1 „ „ „ „ „
„ v = 1,1881 „ C_2H_5OH 8,875 „ „ „ „ „
„ v = 2,2747 „ „ 8,327 „ „ „ „ „
„ v = 20,4723 „ „ 7,199 „ „ „ „ „
„ v = 1,1881 „ „ 2,9115 „ „ „ „ CH_3OH,
„ v = 2,2747 „ „ 3,046 „ „ „ „ „
„ v = 20,4723 „ „ 3,428 „ „ „ „ „

Calciumchlorid.

$CaCl_2 = 111$.

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

13,08	1,4847	0,098	133,32
„	3,7102	0,318	102,67
„	5,0481	0,483	91,97
„	6,388	0,634	88,66
12,95	2,586	0,171	133,03
„	5,4819	0,461	104,64
„	8,4633	0,843	90,72
„	11,563	1,343	72,03
„	16,097	2,189	64,71
13,16	2,2446	0,121	163,24
„	5,3396	0,469	100,19
„	7,5701	0,788	84,54
„	9,3548	1,018	80,87
„	11,7006	1,399	73,59
„	16,777	2,358	62,187.

b) Äthylalkohol:

13,12	1,8605	0,153	139,837
„	4,4661	0,453	113,37
„	7,298	0,763	109,996
„	9,9718	1,093	104,918
„	12,4352	1,419	100,778
„	17,1326	2,115	93,156
15,10	2,0781	0,181	132,034
„	5,0973	0,521	112,512
„	8,0927	0,875	106,361
„	11,151	1,260	101,775.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 114,66).

25° C.

	a) v = 0,8852.		b) v = 2,6556.	
1	463	87,50	293	126,2
2	632	87,12	451	125,0
3	721	87,42	552	125,0
4	776	87,88	622	125,2
5	813	88,24	673	125,3
	438,16 : 5 = **87,632.**		626,7 : 5 = **125,34.**	

c) v = 7,9668.			d) v = 23,9004.		
4	406	156,1	15	492	176,9
5	461	156,3	16	509	177,6
6	506	155,9	17	523	176,7
7	544	155,7	18	538	177,4
8	577	155,7	20	564	177,3
		779,7 : 5 = **155,94.**			885,9 : 5 = **177,18.**

B. in Methylalkohol (K = 111,2).

	25° C.			61° C.	
a) v = 0,895.					
5	426	14,77	3	383	20,60
6	472	14,83	4	454	20,68
7	509	14,74	5	509	20,64
8	544	14,84	6	554	20,61
10	599	14,87	7	593	20,71
		74,05 : 5 = **14,81.**			103,24 : 5 = **20,648.**
b) v = 2,685.					
7	411	29,76	7	467	37,37
8	444	29,80	8	500	37,32
9	473	29,77	9	529	37,25
10	499	29,74	10	556	37,38
13	565	29,84	12	600	37,32
		148,91 : 5 = **29,782.**			186,64 : 5 = **37,328.**
c) v = 8,055.					
15	429	44,85	13	439	53,93
20	500	44,79	14	457	53,86
22	523	44,64	15	475	54,04
25	555	44,68	17	506	53,96
30	599	44,62	20	546	53,88
		223,58 : 5 = **44,716.**			269,67 : 5 = **68,824.**

d) v = 16,11.

30	480	55,12	20	424	68,76
33	503	54,93	25	480	68,96
35	518	55,03	30	525	68,79
40	551	54,94	35	563	68,74
50	606	55,09	40	596	68,87
		275,11 : 5 = **55,022.**			344,12 : 5 = **68,824.**

C. in Äthylalkohol (K = 117,907).

25° C. 77° C.

a) v = 2,2343.

70	493	3,66	40	446	5,303
72	500	3,69	44	469	5,288
74	507	3,695	50	501	5,289
76	514	3,667	54	520	5,281
80	527	3,667	60	547	5,303
		18,379 : 5 = **3,6758.**			26,464 : 5 = **5,2928.**

b) v = 6,7029.

140	477	5,15	100	452	6,519
144	484	5,148	110	476	6,503
150	494	5,144	120	498	6,534
160	510	5,142	130	518	6,539
170	525	5,139	140	536	6,522
		25,723 : 5 = **5,1446.**			32,617 : 5 = **6,5234.**

c) v = 20,1087.

300	491	7,623	200	437	9,200
320	507	7,614	220	461	9,217
340	522	7,612	240	482	9,189
360	536	7,605	260	502	9,185
400	563	7,633	280	520	9,166
		38,087 : 5 = **7,6174.**			45,957 : 5 = **9,1914.**

Versuch c) nach Zugabe von 5 ccm Wasser zu 15 ccm der Verdünnung c).

d) v = 26,8116.

80	483	36,92
82	489	36,90
84	495	36,89
86	501	36,91
90	512	36,84

184,46 : 5 = **36,892.**

Reines Chlorcalcium (von Kahlbaum, Berlin) wurde geschmolzen und noch warm in kleine Stücke geschlagen, die in einer Liebigschen Ente 2 Stunden bei 100° ausgetrocknet wurden.

Die Molekulargewichte wurden in Methylalkohol (von der schwächsten Konzentration abgesehen) vom Normalwert abfallend gefunden; in Äthylalkohol erhielt ich weniger abfallende und dem richtigen Molekulargewicht nahe liegende Werte.

Die Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit ergaben ziemliche Abweichungen von den bis jetzt besprochenen Salzen; während die Methylalkoholwerte gut zu den Werten der anderen Salze in diesem Lösungsmittel passen, leitet das Salz in Wasser ziemlich besser und in Äthylalkohol ziemlich schlechter als die anderen untersuchten Salze. Die Angabe der Leitfähigkeit in Prozenten in Bezug auf Wasser = 100 wird diese Abweichungen am besten veranschaulichen. Die molekulare Leitfähigkeit beträgt

bei	v = 0,8852	in	Methylalkohol	16,774 %,
„	v = 2,6556	„	„	23,536 %,
„	v = 7,9668	„	„	28,66 %,
„	v = 16,11	„	„	31,804 %,
„	v = 0,8852	„	Äthylalkohol	2,852 %,
„	v = 2,6556	„	„	2,952 %,

bei v = 7,9668 in Äthylalkohol 3,462 %,
„ v = 16,11 „ „ 3,815 %;

sie ist daher

bei v =	0,8852	in	CH_3OH	5,961	mal	kleiner	als in	H_2O,
„ v =	2,6556	„	„	4,248	„	„	„ „	„
„ v =	7,9668	„	„	3,488	„	„	„ „	„
„ v =	16,11	„	„	3,144	„	„	„ „	„
„ v =	0,8852	„	C_2H_5OH	35,804	„	„	„ „	„
„ v =	2,6556	„	„	33,875	„	„	„ „	„
„ v =	7,9668	„	„	28,87	„	„	„ „	„
„ v =	16,11	„	„	26,212	„	„	„ „	„
„ v =	0,8852	„	„	5,88	„	„	„ „	CH_3OH,
„ v =	2,6556	„	„	7,974	„	„	„ „	„
„ v =	7,9668	„	„	8,277	„	„	„ „	„
„ v =	16,11	„	„	8,337	„	„	„ „	„

Bei der grossen Verschiedenheit zwischen der molekularen Leitfähigkeit in Wasser und in Äthylalkohol ist es erklärlich, dass hier ein Zusatz von 20 % Wasser zu einer äthylalkoholischen Lösung mehr ausmachen muss als bei anderen Salzen, bei denen sich die Alkohol- und Wasserwerte näher stehen.

Bariumbromid.

$BaBr_2 = 297$.

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

15,12	3,5945	0,19	166,48
„	4,9113	0,27	160,07
„	7,8915	0,432	160,57
15,10	1,4516	0,064	199,61
„	3,3655	0,173	171,13
„	5,1841	0,28	162,92
„	8,2457	0,452	160,53.

b) In Äthylalkohol konnten wegen fast vollständiger Unlöslichkeit des wasserfreien Salzes Molekulargewichtsbestimmungen und Leitversuche nicht ausgeführt werden.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 116,033).

25° C.

a) v = 2,714.

1	327	153,0
2	492	152,5
3	592	152,4
4	659	152,2
5	708	152,7
		762,8 : 5 = **152,56.**

b) v = 8,142.

4	430	178,1
5	484	177,2
6	530	177,5
7	569	178,1
8	601	177,8
		888,7 : 5 = **177,74.**

c) v = 24,426.

10	421	206,1
12	466	206,1
14	504	205,6
16	537	205,5
18	566	205,2
		1028,5 : 5 = **205,7.**

d) v = 73,278.

30	447	229,4
35	485	229,1
40	519	229,7
45	548	229,3
50	574	229,3
		1146,8 : 5 = **229,36.**

B. in Methylalkohol (K = 103,43).

25° C. 61° C.

a) v = 6,7487.

3	191	54,94
5	282	54,84
10	440	54,86
20	610	54,59
30	702	54,83
		274,06 : 5 = **54,812.**

3	226	67,94
5	326	67,51
10	488	66,51
20	658	67,26
30	744	67,63
		336,85 : 5 = **67,37.**

b) v = 13,4974.

5	187	65,04	5	222	79,66
10	315	64,19	10	363	79,54
20	480	64,42	20	534	79,98
30	581	64,55	30	631	79,56
40	649	64,51	40	697	80,24
		322,71 : 5 = **64,542.**			398,98 : 5 = **79,796.**

Die Molekulargewichtsbestimmungen des reinen und vollständig entwässerten Salzes ergaben in Methylalkohol abfallende und zu niedere Werte.

In Wasser ist die molekulare Leitfähigkeit eine noch grössere als bei Chlorcalcium; auch in Methylalkohol ist sie sehr gross und wird von den vorher besprochenen Salzen nur von Jodkalium übertroffen.

Die molekulare Leitfähigkeit in Bezug auf Wasser beträgt in Methylalkohol

bei v = 6,7487 31,055% und
„ v = 13,4974 33,97%; sie ist also
bei v = 6,7487 3,22 und
„ v 13,4974 2,944mal kleiner als die in Wasser.

Kaliumacetat.

$CH_3COOK = 98$.

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

12,0	3,625	0,373	85,52
„	5,417	0,576	82,76
„	8,068	0,888	79,95
„	11,618	1,324	76,18
„	15,465	1,806	75,30
13,03	4,381	0,415	92,89
„	6,553	0,678	84,73
„	8,59	0,938	80,58
„	11,287	1,273	78,025
„	12,954	1,473	77,39

13,18	2,5151	0,24	92,22
„	5,7268	0,585	86,146
„	8,1563	0,867	82,786
„	11,2048	1,26	78,256
„	13,849	1,59	76,648
„	16,305	1,905	75,32.

b) Äthylalkohol:

13,04	2,6227	0,29	104,009
„	5,3351	0,59	103,989
„	8,0176	0,88	104,775
„	11,2937	1,211	107,241
„	16,1794	1,695	109,77
13,06	1,5245	0,168	104,335
„	4,1753	0,48	100,033
„	6,4786	0,743	100,275
„	10,6738	1,205	101,866.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 114,666).

25° C.

a) v = 1,4437.

2	450	67,74
3	550	67,44
4	621	67,82
5	672	67,67
6	710	67,53

338,20 : 5 = **67,64.**

b) v = 4,3311.

4	404	84,16
5	458	83,92
6	504	84,07
7	543	84,29
8	576	84,29

420,73 : 5 = **84,146.**

c) v = 12,9933.

15	488	94,69
16	504	94,58
17	519	94,58
18	533	94,43
20	560	94,82

473,10 : 5 = **94,62.**

d) v = 38,9799.

30	418	107,0
35	456	107,0
40	490	107,4
50	545	107,1
60	590	107,2

535,7 : 5 = **107,14.**

B. in Methylalkohol (K = 111,2).

25° C.			61° C.		
a) v = 1,5698.					
7	414	17,66	6	456	24,38
8	447	17,64	7	494	24,34
9	476	17,62	8	527	24,30
10	502	17,58	9	557	24,38
15	602	17,60	10	583	24,41
		88,10 : 5 = **17,62.**			121,81 : 5 = **24,362.**
b) v = 4,7094.					
20	485	24,66	10	393	33,90
23	520	24,65	15	493	33,94
25	540	24,60	17	524	33,91
27	559	24,60	20	564	33,88
29	577	24,62	25	618	33,88
30	585	24,61			
		147,74 : 6 = **24,623.**			169,51 : 5 = **33,902.**
c) v = 14,1282.					
40	444	31,35	30	458	44,25
45	473	31,32	35	497	44,34
50	499	31,29	40	530	44,28
60	544	31,23	45	560	44,43
70	583	31,37	50	586	44,44
		156,56 : 5 = **31,312.**			221,74 : 5 = **44,348.**
d) v = 21,1923.					
50	420	34,12	40	450	48,19
55	443	34,07	50	506	48,25
60	464	33,99	60	551	48,17
70	503	34,06	70	589	48,22
80	536	34,02	80	621	48,27
		170,26 : 5 = **34,052.**			241,10 : 5 = **48,22.**

Versuch d) nach Zugabe von 18 Tropfen Wasser $= {}^2/_3$ ccm auf 15 ccm der Lösung d):

e) v = 22,1332.

50	409	34,06	40	450	50,34
60	454	34,10	50	505	50,20
70	492	34,05	60	552	50,53
80	525	33,98	70	589	50,37
		136,19 : 4 = **34,047.**			201,44 : 4 = **50,36.**

C. in Äthylalkohol (K = 116,61).

	25° C.			77° C.	
		a) v = 1,3243.			
30	397	3,418	20	441	6,130
40	467	3,403	25	495	6,091
50	522	3,393	30	540	6,081
70	603	3,008	40	609,5	6,063
90	661	3,376	50	661	6,059
		16,598 : 5 = **3,3196.**			30,424 : 5 = **6,0848.**
		b) v = 1,9864.			
40	455	4,865	20	403	7,866
50	510	4,852	25	457	7,847
60	555	4,843	30	500	7,769
70	592	4,820	40	570	7,725
80	624	4,837	50	625	7,769
		24,217 : 5 = **4,8434.**			38,976 : 5 = **7,7952.**
		c) v = 5,9592.			
60	400	7,769	40	385	10,94
70	438	7,784	50	440	10,98
80	471	7,782	60	485	10,97
100	526	7,761	70	523	10,95
150	623	7,705	100	609	10,89
		38,801 : 5 = **7,7602.**			54,73 : 5 = **10,946.**

Das aus reinen Chemikalien dargestellte neutrale Präparat wurde sorgfältig getrocknet.

Die Molekulargewichte wurden in Methylalkohol etwas zu nieder gefunden und abfallend; in Äthylalkohol ergaben die Versuche annähernd richtige Werte.

Die Leitversuche zeigen, dass, die molekulare Leitfähigkeit in Wasser = 100 angenommen, die molekulare Leitfähigkeit

bei v = 1,4437 in Methylalkohol 26,65%,
„ v = 4,7094 „ „ 28,96%,
„ v = 5,9592 „ „ 29,88%,
„ v = 1,4437 „ Äthylalkohol 5,32%,
„ v = 4,7094 „ „ 8,235%,
„ v = 5,9592 „ „ 8,92%

vom Wasserwert beträgt. Demnach ist die molekulare Leitfähigkeit des Salzes

bei v = 1,4437 in CH_3OH 4,227 mal kleiner als in H_2O,
„ v = 4,7094 „ „ 3,45 „ „ „ „ „
„ v = 5,9592 „ „ 3,346 „ „ „ „ „
„ v = 1,4437 „ C_2H_5OH 18,79 „ „ „ „ „
„ v = 4,7094 „ „ 12,143 „ „ „ „ „
„ v = 5,9592 „ „ 11,34 „ „ „ „ „
„ v = 1,4437 „ „ 4,444 „ „ „ „ CH_3OH,
„ v = 4,7094 „ „ 3,517 „ „ „ „ „
„ v = 5,9592 „ „ 3,35 „ „ „ „ „ .

Ein Vergleich der Versuche d) und e) zeigt wiederum, dass Wasserzusatz die Leitfähigkeit einer methylalkoholischen Salzlösung nicht verbessert sondern verschlechtert, der Temperaturkoëffizient aber grösser wird.

Ammoniumrhodanid.

$CNS(NH_4) = 76$.

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

16,17	2,3042	0,345	58,77
„	3,2925	0,518	55,93

16,17	5,0507	0,81	54,87
„	6,89	1,14	53,18
„	9,1911	1,56	51,847
„	11,9035	2,076	50,458
16,00	1,9143	0,271	62,169
„	2,9425	0,45	57,542
„	5,8175	0,933	54,87
„	8,2793	1,375	52,98
„	11,4531	1,97	51,16.

b) Äthylalkohol:

15,41	1,2076	0,165	84,16
„	3,3939	0,557	70,07
„	5,1726	0,908	65,506
„	6,6528	1,2	63,75
„	9,1856	1,731	61,02
„	11,9331	2,36	58,148
15,14	1,4531	0,212	78,82
„	3,7232	0,637	67,21
„	6,0772	1,102	63,42
„	8,8342	1,71	59,41.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 116,033).

25° C.

	a) v = 0,8883.			b) v = 2,6649.	
1	439	80,65	3	484	96,70
2	610	80,60	4	556	96,79
3	702	80,95	5	611	97,16
4	759	81,12	6	653	97,01
5	798	81,41	7	687	96,96
		404,73 : 5 = **80,946.**			484,62 : 5 = **96,924.**

c) v = 7,9947.			d) v = 23,9841.		
5	373	110,4	20	466	121,4
6	416	110,1	25	521	121,2
8	487	110,1	30	567	121,4
10	543	110,3	35	604	121,3
12	588	110,5	40	636	121,5
		551,4 : 5 = **110,28.**			606,8 : 5 = **121,36.**

B. in Methylalkohol (K = 111,2).

	25° C.			61° C.	
		a) v = 1,221.			
2	382	41,97	2	460	57,84
3	481	41,95	3	560	57,61
4	552	41,81	4	630	57,79
5	607	41,76	5	681	57,97
6	649	41,83	6	719	57,89
		209,32 : 5 = **41,864.**			289,10 : 5 = **57,82.**
		b) v = 3,663.			
6	443	54,00	5	481	75,58
7	482	54,16	6	527	75,61
8	515	54,08	7	565	75,88
9	544	54,00	8	598	75,78
10	577	54,01	10	650	75,65
		270,25 : 5 = **54,05.**			378,50 : 5 = **75,7.**
		c) v = 10,989.			
15	445	65,31	10	430	92,19
17	476	65,31	12	475	92,15
18	490	65,24	15	531	92,23
20	515	64,89	20	601	92,02
25	571	65,07	30	694	92,39
		325,82 : 5 = **65,164.**			460,98 : 5 = **92,196.**

d) v = 21,978.

30	477	74,30	20	462	105,0
35	516	74,44	25	518	105,2
40	549	74,33	30	563	105,0
45	578	74,40	35	600	104,7
50	604	74,52	40	632	104,9
		371,99 : 5 = **74,398.**			524,8 : 5 = **104,96.**

Versuch d) nach Zugabe von 5 ccm Wasser auf 10 ccm der Lösung d):

e) v = 32,967.

50	447	59,27	20	372	108,6
60	493	59,41	30	471	108,8
70	531	59,29	40	543	108,9
80	565	59,54	50	598	109,1
100	619	59,57	60	642	109,5
		297,08 : 5 = **59,416.**			544,9 : 5 = **108,98.**

C. in Äthylalkohol.

25° C. 77° C.

a) v = 0,989.

7	449	12,80	3	410	25,48
8	483	12,84	4	481	25,48
9	512	12,81	5	537	25,52
10	538	12,81	6	583	25,63
12	583	12,81	7	619	25,53
		64,07 : 5 = **12,814.**			127,64 : 5 = **25,528.**

b) v = 2,967.

13	385	15,89
15	419	15,86
20	489	15,79
25	545	15,81
30	591	15,90
		79,25 : 5 = **15,85.**

c) v = 8,901.

40	441	19,52	20	423	36,28
43	459	19,53	25	478	36,24
45	470	19,50	30	524	36,33
50	496	19,47	35	562	36,27
60	542	19,51	40	595	36,35
		97,53 : 5 = **19,506.**			181,47 : 5 = **36,294.**

d) v = 13,351.

50	419	21,42	30	439	38,73
55	442	21,38	40	511	38,78
60	463	21,33	45	540	38,74
70	502	21,37	50	567	38,86
80	535	21,36	60	611	38,87
		106,85 : 5 = **21,37.**			193,98 : 5 = **38,796.**

Versuch d) nach Zugabe von 1 Tropfen Wasser = $^1/_{27}$ ccm auf 15 ccm der Verdünnung d):

25° C.

e) v = 13,378 (0,2462 % Wasser haltend).

50	419	21,46
60	463	21,38
70	502	21,42
80	535	21,41
		85,67 : 4 = **21,417.**

Versuch d) nach Zugabe von 3 Tropfen Wasser = $^1/_9$ ccm zu 15 ccm der Verdünnung d):

f) v = 13,449 (0,7375 % Wasser haltend).

50	419	21,57
60	465	21,66
70	504	21,70
80	537	21,69
		86,62 : 4 = **21,655.**

Versuch d) nach Zugabe von 9 Tropfen Wasser = $^1/_3$ ccm auf 15 ccm der Verdünnung d):

g) v = 13,6473 (2,1737 % Wasser haltend).

50	429	22,80
60	474	22,78
70	512	22,74
80	546	22,81

91,13 : 4 = **22,782.**

Versuch d) nach Zugabe von 27 Tropfen Wasser = 1 ccm zu 15 ccm der Verdünnung d):

h) v = 14,241 (6,25 % Wasser haltend).

25° C.			77° C.		
50	453	26,22	20	406	54,12
60	499	26,28	30	506	54,03
70	538	26,36	50	631	54,16
80	571	26,34	60	673	54,31
			70	706	54,31
		105,2 : 4 = **26,3.**			270,93 : 5 = **54,186.**

Das reine Präparat wurde wie alle hygroskopischen Salze vor den Versuchen bei 100° C. in einer Liebigschen Ente ausgetrocknet.

Die Molekulargewichtsbestimmungen führten in Methylalkohol zu zu niederen und abfallenden Werten; in Äthylalkohol sind die Werte ebenfalls abfallend, bei schwachen Konzentrationen jedoch annähernd normal.

Die Leitversuche ergeben, dass die molekulare Leitfähigkeit des Salzes

bei v = 1,221 in Methylalkohol 49,251 %,
„ v = 2,967 „ „ 52,284 %,
„ v = 8,901 „ „ 56,25 %,
„ v = 13,315 „ „ 58,638 %,
„ v = 1,221 „ Äthylalkohol 15,294 %,
„ v = 2,967 „ „ 16,09 %,
„ v = 8,901 „ „ 17,416 %,
„ v = 13,315 „ „ 28,422 %

von der molekularen Leitfähigkeit in Wasser beträgt. Die molekulare Leitfähigkeit von Rhodanammonium ist also

bei v = 1,221 in CH_3OH 2,03 mal kleiner als in H_2O,
„ v = 2,967 „ „ 1,912 „ „ „ „ „
„ v = 8,901 „ „ 1,777 „ „ „ „ „
„ v = 13,315 „ „ 1,705 „ „ „ „ „
„ v = 1,221 „ C_2H_5OH 6,538 „ „ „ „ „
„ v = 2,967 „ „ 6,214 „ „ „ „ „
„ v = 8,901 „ „ 5,741 „ „ „ „ „
„ v = 13,315 „ „ 5,428 „ „ „ „ „
„ v = 1,221 „ „ 3,220 „ „ „ „ CH_3OH,
„ v = 2,967 „ „ 3,249 „ „ „ „ „
„ v = 8,901 „ „ 3,229 „ „ „ „ „
„ v = 13,315 „ „ 3,135 „ „ „ „ „ .

Der Versuch e) unter Methylalkohol zeigt wiederum deutlich, wie Wasserzusatz die molekulare Leitfähigkeit einer methylalkoholischen Salzlösung verschlechtert, wobei jedoch der Temperaturkoëffizient ziemlich grösser wird. Die Versuche e) bis h) unter Äthylalkohol veranschaulichen, wie eine allmähliche Zugabe von Wasser die molekulare Leitfähigkeit einer äthylalkoholischen Salzlösung verbessert; Spuren Wasser (Versuch e) machen jedoch so wenig aus, dass deren Gegenwart die Resultate derartiger Bestimmungen kaum merklich beeinflusst.

Salzsaures Anilin.

$C_6H_5 . NH_2 . HCl = 129,5.$

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

13,2	2,9666	0,215	121,39
„	5,2011	0,398	115,0
„	7,2053	0,55	115,28
„	9,1825	0,7	115,44
13,2	11,9174	0,9	116,525
„	15,478	1,188	114,64

13,2	18,172	1,38	115,88
13,02	4,5253	0,327	121,782
„	7,6574	0,562	119,902
„	16,2158	1,194	119,513
„	20,427	1,499	119,918
13,02	3,8755	0,252	135,335
„	5,5407	0,38	125,416
„	6,9016	0,511	118,853
„	8,97	0,687	114,89
„	10,5046	0,807	114,503.

b) Äthylalkohol:

15,00	2,672	0,174	176,60
„	5,2933	0,391	155,68
„	8,2413	0,62	154,508
„	11,2686	0,848	152,826
15,00	4,638	0,32	169,8
„	6,998	0,491	163,904
„	10,2133	0,767	153,132.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 114,666).

25° C.

a) v = 2,898.

3	392	71,42
5	519	71,71
7	602	71,81

214,94 : 3 = **71,647.**

b) v = 8,694.

7	363	81,16
10	448	80,89
15	549	80,67
20	621	81,70
25	671	81,34

405,76 : 5 = **81,152.**

c) v = 26,082.

30	468	87,68
40	540	87,76
50	594	87,50
60	638	87,80
70	673	87,92

438,66 : 5 = **87,732.**

Versuch c) nach Zugabe von 5 ccm Äthylalkohol zu 15 ccm der Lösung c):

d) v = 34,776.

60	422	48,51
70	459	48,32
80	492	48,26
90	521	48,20
100	548	48,32

241,61 : 5 = **48,322.**

B. in Methylalkohol (K = 114,666).

25° C.			61° C.		
a) v = 4,275.					
10	444	39,13	7	435	53,91
12	487	38,77	8	464	53,04
15	544	38,97	10	532	55,72
17	575	39,01	12	573	54,80
20	614	38,99	15	624	54,24
194,87 : 5 = **38,974.**			271,71 : 5 = **54,342.**		
b) v = 12,825.					
20	412	51,51	15	425	72,44
25	467	51,53	20	496	72,35
30	512	51,40	25	552	72,46
35	550	51,34	30	597	72,59
40	583	51,40	35	633	72,44
257,18 : 5 = **51,436.**			362,28 : 5 = **72,456.**		
c) v = 38,475.					
50	422	64,40	30	384	91,28
60	467	64,40	40	453	91,31
70	505	64,27	50	509	91,45
80	538	64,24	60	555	91,64
100	593	64,27	70	593	91,81
321,58 : 5 = **64,316.**			457,49 : 5 = **91,498.**		

Versuch c) nach Zugabe von 5 ccm Wasser auf 15 ccm der Verdünnung c):

d) v = 51,3.

100	480	54,29	40	416	104,7
110	503	54,11	50	470	104,3
120	525	54,16	60	515	104,1
130	545	54,21	70	553	104,0
140	563	54,13	80	586	104,0
		270,90 : 5 = **54,18.**			521,1 : 5 = **104,22.**

Bei diesem Versuch fällt neben der Verminderung des Leitvermögens ebenfalls wieder die Vergrösserung des Temperaturkoëffizienten auf.

C. in Äthylalkohol (K = 114,666).

25° C.			77° C.		
a) v = 2,895.					
30	439	8,660	10	309	14,85
40	511	8,627	15	403	14,94
50	566	8,656	20	473	14,89
60	610	8,652	25	529	14,91
70	646	8,656	30	575	14,97
		43,251 : 5 = **8,65.**			74,56 : 5 = **14,912.**
b) v = 8,685.					
70	453	11,79	40	441	19,63
80	487	11,81	50	496	19,60
90	515	11,75	60	542	19,63
100	542	11,79	70	580	19,64
110	566	11,80	80	613	19,72
		58,94 : 5 = **11,788.**			98,22 : 5 = **19,644.**

c) v = 26,055.

150	451	16,36	100	480	27,57
170	482	16,35	110	503	27,48
190	509	16,30	120	525	27,51
200	522	16,31	130	545	27,54
250	578	16,37	150	581	27,64
		81,69 : 5 = **16,338.**			137,74 : 5 = **27,548.**

Versuch c) nach Zugabe von 5 ccm Wasser zu 15 ccm der Lösung c):

d) v = 34,74.

100	426	29,56	40	461	85,17
120	470	29,43	50	516	84,92
140	509	29,49	60	562	85,15
160	542	29,45	70	600	85,35
180	571	29,45	80	632	85,47
		147,38 : 5 = **29,476.**			426,06 : 5 = **85,212.**

Auch bei diesem Versuch macht sich neben einer allgemeinen Steigerung des Leitvermögens eine beträchtliche Vergrösserung des Temperaturkoëffizienten bemerkbar.

Das Versuchsmaterial wurde aus reinem Ausgangsmaterial dargestellt, aus alkoholischer Lösung mit Äther gefällt und rasch getrocknet. Es besass eine blendend weisse Farbe und hatte den Schmelzpunkt 192°. Die Molekulargewichte wurden in Methylalkohol etwas unter dem normalen Wert gefunden, in Äthylalkohol dagegen etwas darüber (vergl. S. 6).

In Bezug auf die molekulare Leitfähigkeit des Salzes in Wasser beträgt die molekulare Leitfähigkeit

bei v = 2,895 in Methylalkohol 48,85 %,
„ v = 8,685 „ „ 57,95 %,
„ v = 12,825 „ „ 61,23 %,
„ v = 26,055 „ „ 67,25 %,

bei v = 2,895 in Äthylalkohol 12,074 %,
„ v = 8,685 „ „ 14,53 %,
„ v = 12,825 „ „ 16,07 %,
„ v = 26,055 „ „ 16,338 %;

oder: das Salz leitet

bei v = 2,895 in CH_3OH 2,047 mal schlechter als in H_2O,
„ v = 8,685 „ „ 1,725 „ „ „ „ „
„ v = 12,825 „ „ 1,63 „ „ „ „ „
„ v = 26,055 „ „ 1,487 „ „ „ „ „
„ v = 2,895 „ C_2H_5OH 8,282 „ „ „ „ „
„ v = 8,685 „ „ 6,879 „ „ „ „ „
„ v = 12,825 „ „ 6,222 „ „ „ „ „
„ v = 26,055 „ „ 5,369 „ „ „ „ „
„ v = 2,895 „ „ 4,062 „ „ „ „ CH_3OH,
„ v = 8,685 „ „ 3,987 „ „ „ „ „
„ v = 12,825 „ „ 3,809 „ „ „ „ „
„ v = 26,055 „ „ 3,61 „ „ „ „ „

Salzsaures Phenylhydrazin.

$C_6H_5 . NH . NH_2 . HCl = 144,3.$

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

15,19	1,2857	0,083	136,31
„	2,4884	0,19	115,199
„	3,6629	0,286	112,704
15,17	2,2491	0,157	126,06
„	4,42	0,328	118,64
„	5,9861	0,453	116,28
„	7,8675	0,593	116,75.

b) Äthylalkohol:

15,08	2,6306	0,206	146,85
15,33	2,1989	0,168	150,52.

In Äthylalkohol ist das Salz sehr langsam und schwer löslich.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 114,666).

25° C.

a) v = 5,1587.

5	378	72,28
6	423	72,66
7	463	73,24
8	495	72,86
10	552	73,26

364,30 : 5 = **72,86.**

b) v = 15,4761.

20	487	84,05
25	543	84,33
30	588	84,39
35	626	84,86
40	656	84,59

422,22 : 5 = **84,444.**

c) v = 46,4283.

40	418	95,57
45	447	95,63
50	473	95,54
55	497	95,63
60	518	95,39

477,76 : 5 = **95,552.**

d) v = 139,2849.

100	400	106,5
110	423	106,4
120	445	106,7
130	465	106,8
150	501	106,9

533,3 : 5 = **106,66.**

B. in Methylalkohol (K = 117,907).

25° C. 61° C.

a) v = 7,2908.

20	487	40,82
22	511	40,84
24	532	40,72
26	552	40,74
28	571	40,87

203,99 : 5 = **40,798.**

10	400	57,32
12	445	57,44
14	483	57,37
16	516	57,29
18	546	57,45

286,87 : 5 = **57,374.**

b) v = 21,8724.

40	455	53,84
42	467	53,81
44	479	53,89
48	500	53,74
50	511	53,91

269,19 : 5 = **53,838.**

30	472	76,86
32	488	76,83
34	504	77,05
36	518	77,03
40	545	77,25

385,02 : 5 = **77,004.**

c) v = 65,6172.

90	432	65,39	70	469	97,63
95	445	65,30	75	486	97,52
100	458	65,39	80	502	97,45
110	482	65,45	85	517	97,40
120	503	65,24	90	531	97,34
		326,77 : 5 = **65,354.**			487,34 : 5 = **97,468.**

C. in Äthylalkohol (K = 117,907).

25° C. 77° C.

a) v = 17,294.

140	481,5	13,52	90	481	21,00
150	498	13,48	95	494	20,95
160	515	13,53	100	507	20,95
170	530	13,53	105	519	20,95
180	544	13,51	110	530	20,90
		67,57 : 5 = **13,514.**			104,75 : 5 = **20,95.**

b) v = 51,882.

300	481	18,90	200	499	30,47
320	496	18,81	210	511	30,45
340	512	18,87	220	523	30,49
360	526	18,87	230	534	30,49
380	539	18,82	240	545	30,54
		94,27 : 5 = **18,854.**			152,44 : 5 = **30,488.**

c) v = 155,646.

550	431	25,27	300	424	45,04
600	452	25,23	350	461	44,85
700	490	25,20	400	495	44,96
800	523	25,15	450	524	44,90
900	552	25,13	500	551	45,03
		125,98 : 5 = **25,196.**			224,78 : 5 = **44,956.**

Das wiederholt umkrystallisierte reine Salz gab in Methylalkohol bei den Molekulargewichtsbestimmungen

zu niedere und abfallende Werte; die in Äthylalkohol gefundenen Werte sind normal.

Die molekulare Leitfähigkeit in Bezug auf Wasser = 100 beträgt

bei v = 15,4761 in Methylalkohol 58,61 %,
„ v = 21,8724 „ „ 61,529 %,
„ v = 15,4761 „ Äthylalkohol 16,34 %,
„ v = 21,8724 „ „ 17,14 %.

Das Salz leitet also

bei v = 15,4761 in CH_3OH 1,706mal schlechter als in H_2O,
„ v = 21,8724 „ „ 1,625 „ „ „ „ „
„ v = 15,4761 „ C_2H_5OH 6,301 „ „ „ „ „
„ v = 21,8724 „ „ 5,833 „ „ „ „ „
„ v = 15,4761 „ „ 3,694 „ „ „ „CH_3OH,
„ v = 21,8724 „ „ 3,588 „ „ „ „ „ .

Benzolsulfonsaures Anilin.

$C_6H_5NH_2 . C_6H_5SO_3H = 251{,}5.$

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

16,06	3,3038	0,123	236,37
„	5,5868	0,213	230,81
„	7,2185	0,276	230,11
16,14	3,5903	0,128	246,82
„	5,6939	0,215	233,05
„	7,9346	0,306	228,18
„	10,2957	0,398	227,64.

b) Äthylalkohol:

16,12	2,8852	0,12	276,49
„	6,0291	0,263	263,62
„	8,0459	0,355	260,64
„	10,1842	0,451	259,24
16,12	3,5136	0,146	276,70
„	5,7575	0,249	265,92

16,12	7,5874	0,344	261,24
„	9,5353	0,421	260,46
„	10,8373	0,481	259,10.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 116,033).

25° C.

a) v = 5,5201.

10	420	46,37
12	465	46,38
14	504	46,47
16	537	46,44
18	567	46,56

232,22 : 5 = **46,444.**

b) v = 16,5603.

30	470	56,80
32	486	56,78
34	501	56,74
36	516	56,92
40	542	56,70

283,94 : 5 = **56,788.**

c) v = 49,6809.

70	451	67,66
75	468	67,61
80	484	67,59
85	499	67,56
90	513	67,45

337,87 : 5 = **67,574.**

B. in Methylalkohol (K = 111,2).

25° C. 61° C.

a) v = 6,5272.

15	428	36,21
17	459	36,22
20	499	36,15
25	555	36,20
30	600	36,29

181,07 : 5 = **36,214.**

10	409	50,23
12	453	50,08
15	509	50,17
17	540	50,13
20	581	50,35

250,96 : 5 = **50,192.**

b) v = 19,5816.

30	395	47,39	25	432	66,24
40	466	47,49	30	477	66,19
50	521	47,39	35	516	66,31
60	566	47,31	40	548	65,97
70	604	47,42	50	604	66,39
		237,00 : 5 = **47,4.**			331,10 : 5 = **66,22.**

C. in Äthylalkohol (K = 117,907).

25° C. 77° C.

a) v = 5,5558.

60	467	9,568	30	429	16,41
62	475	9,563	32	445	16,42
64	483	9,563	34	460	16,42
68	498	9,559	36	474	16,40
70	506	9,548	40	500	16,38
		47,801 : 5 = **9,56.**			82,03 : 5 = **16,406.**

b) v = 16,6674.

140	492	13,59	70	447	22,70
142	495	13,56	75	463	22,59
144	498	13,54	80	480	22,68
150	509	13,58	85	495	22,67
160	524	13,52	90	509	22,64
		67,79 : 5 = **13.558.**			113,28 : 5 = **22,656.**

c) v = 50,0022.

240	432	18,68	170	481	32,15
260	452	18,70	180	496	32,23
290	479	18,69	190	509	32,18
330	511	18,67	200	522	32,20
350	526	18,69	210	534	32,18
		93,43 : 5 = **18,686.**			160,94 : 5 = **32,188.**

d) v = 150,0066.

600	456	24,53
650	476	24,62
700	494	24,67
800	527	24,62
900	557	24,71

123,15 : 5 = **24,63.**

Das benzolsulfonsaure Anilin stellte ich aus Benzolsulfochlorid und reinem Anilin durch Erhitzen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade her. Das wiederholt aus Alkohol umkrystallisierte Salz bildete lange seidenglänzende Nadeln und hatte den Schmelzpunkt 201°.

Während aus den Molekulargewichtsbestimmungen in Methylalkohol etwas zu niedere Werte hervorgingen, lieferten die Bestimmungen in Äthylalkohol um wenig zu hohe Werte.

Bei den Leitversuchen sind die niederen Wasserwerte besonders auffallend. Nach diesen berechnet sich die molekulare Leitfähigkeit

bei v = 6,5272 in Methylalkohol auf 75,44 %,
„ v = 16,6674 „ „ „ 80,7 %,
„ v = 6,5272 „ Äthylalkohol „ 20,83 %,
„ v = 16,6674 „ „ „ 23,78 %;

oder: die molekulare Leitfähigkeit ist

bei v = 6,5272 in CH_3OH 1,325mal kleiner als in H_2O,
„ v = 16,6674 „ „ 1,239 „ „ „ „ „
„ v = 6,5272 „ C_2H_5OH 4,8 „ „ „ „ „
„ v = 16,6674 „ „ 4,204 „ „ „ „ „
„ v = 6,5272 „ „ 3,6214 „ „ „ „ CH_3OH,
„ v = 16,6674 „ „ 3,392 „ „ „ „ „ .

Chinolintartrat.

$(C_9H_7N)_3\ (C_4H_6O_6)_4 = 987.$

I. Molekulargewichtsbestimmungen.

a) Methylalkohol:

16,07	1,3820	0,082	148,39
„	3,0858	0,192	141,43

16,07	4,5743	0,293	137,38
„	6,6166	0,433	134,47
16,01	2,5409	0,157	142,42
„	4,2923	0,273	138,36
„	6,2055	0,403	135,504
„	8,2323	0,54	134,156.

b) Äthylalkohol:

15,18	1,6199	0,112	269,00
„	7,3748	0,43	197,48
„	11,8379	0,7	194,48
15,1	3,857	0,2	221,78
„	7,2927	0,43	195,04
„	10,298	0,648	182,76
„	12,6066	0,77	188,28.

Denkt man sich das Chinolintartrat, das aus 3 Molekülen Chinolin und 4 Molekülen Weinsäure zusammengesetzt ist, in seine Einzelmoleküle zerfallen, so erklären sich die Werte in Methylalkohol, welche thatsächlich $^1/_7$ vom Normalwert betragen. Die Molekulargewichtsbestimmungen in Äthylalkohol führten zu Zahlen, die zwischen dem ein- und zweifachen Methylalkoholwert liegen. Zur weiteren Orientierung über dieses Salz führte ich noch Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode in Eisessig und in Wasser aus, die folgende Resultate gaben:

α. In Wasser.

g Wasser.	g Substanz auf 100 g Wasser.	Grade Erniedrig.	Gefundenes Mol.-Gew.
15,34	0,36505	0,05	138,71
18,07	0,5998	0,079	144,25
17,16	0,55245	0,073	143,79
17,16	1,07511	0,142	143,85.

β. In Eisessig.

g Eisessig.	g Substanz auf 100 g Eisessig.	Grade Erniedrigung.	Gefundenes Mol.-Gew.
15,19	0,6458	0,279	90,24
„	1,5431	0,660	91,25
„	3,6336	1,415	100,23.

Wasser liefert bei der Gefriermethode dieselben Werte wie Methylalkohol bei der Siedemethode. Die Werte in Eisessig sind noch kleiner; es muss bei diesem Lösungsmittel also noch ein weiterer Zerfall stattfinden.

II. Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

A. in Wasser (K = 111,2).

a) v = 71,688.

25° C.			61° C.		
20	315	183,3	10	288	322,4
30	409	184,0	20	448	323,4
40	479	183,2	30	548	322,1
50	534	182,7	40	619	323,8
60	580	183,4	50	670	323,6
		916,6 : 5 = **183,32.**			1615,3 : 5 = **323,06.**

b) v = 215,064.

100	466	208,6	40	378	363,3
110	490	208,8	50	432	363,7
120	512	208,9	60	477	363,4
130	531	208,3	70	515	362,7
140	550	208,7	80	549	363,7
		1043,3 : 5 = **208,66.**			1816,8 : 5 = **363,36.**

Versuch b) nach Zugabe von 5 ccm Methylalkohol zu 15 ccm der Lösung b):

c) v = 286,752.

100	282	125,2	100	421	231,8
120	320	125,0	120	466	231,8
150	370	124,8	150	522	232,0
200	439	124,7	200	593	232,4
300	540	124,8	300	687	233,3
		624,5 : 5 = **124,9.**			1161,3 : 5 = **232,26.**

B. in Methylalkohol (K = 111,2).

		25° C.			61° C.
		a) v = 32,777.			
100	235	11,19	100	306	16,07
200	381	11,21	200	469	16,10
300	480	11,21	300	570	16,11
400	552	11,22	400	639	16,13
500	607	11,26	500	689	16,14
		56,09 : 5 = **11,218.**			80,55 : 5 = **16,11.**

C. in Äthylalkohol (K = 115,82).

		25° C.			78° C.
		a) v = 155,92.			
500	31	1,167	100	13	2,383
600	37	1,167	300	40,5	2,540
700	43,5	1,173	500	65,5	2,509
800	49	1,162	800	102	2,564
1000	61	1,173	1000	125	2,580
		5,842 : 5 = **1,168.**			12,576 : 5 = **2,5152.**

Während die molekulare Leitfähigkeit dieses Salzes in Wasser eine ziemlich grosse ist, ist sie in Methylalkohol ziemlich klein und endlich in Äthylalkohol fast gleich Null. Es ist dies Ergebnis besonders auffallend, weil das Salz bei der Gefriermethode in Wasser und bei der Siedemethode in Methylalkohol übereinstimmend sehr niedere Molekulargewichte ergab.

Allgemeine Betrachtungen.

A. Über die Molekulargewichtsbestimmungen.

Ebenso wie die Molekulargewichtsbestimmungen von Salzen in Wasser nicht immer genau die erwarteten Werte liefern, sondern wie dort grössere oder kleinere Abweichungen von dem allgemeinen Verhalten beobachtet wurden, verhalten sich auch Methyl- und Äthylalkohol nicht allen Salzen gegenüber gleich, sondern sind, wie die Versuche zeigen, ähnlichen Schwankungen unterworfen.

Ich habe nun nicht im Sinn, diesen kleineren Abweichungen auf den Grund zu gehen, sondern versuche, gestützt auf meine Beobachtungen, das Verhalten dieser Lösungsmittel bei Molekulargewichtsbestimmungen von Salzen ganz allgemein zu charakterisieren.

Auffallend bei beiden Alkoholen ist vor allem, dass die Molekulargewichte darin bei fast allen Salzen mit zunehmender Konzentration mehr oder weniger abfallend gefunden wurden. Ferner fand ich bei gleichen Konzentrationen, wenn auch in verschiedenen prozentuellen Verhältnissen, in Methylalkohol durchgehends kleinere Werte als in Äthylalkohol.

Wenn ich bei beiden Alkoholen von Chinolintartrat absehe, so stehen bei allen untersuchten Salzen die aus Äthylalkohol hervorgegangenen Werte den Normalwerten näher und liegen in grösseren oder kleineren Abständen um dieselben herum; indessen kann auch bei Methylalkohol, insbesondere wenn ich die Resultate bei

schwächeren Konzentrationen heranziehe, kaum ein Zweifel über die wirkliche Molekülgrösse bestehen, ob es sich um ein einfaches oder ein Doppelmolekül handelt.

Das Abfallen der Werte mit zunehmender Konzentration ist schwer erklärbar; die Dissociationstheorie kann zu einer Lösung dieser Frage nicht herangezogen werden, da, wie die Leitversuche ergaben, die molekulare Leitfähigkeit mit Zunahme der Konzentration in beiden Alkoholen bei allen untersuchten Salzen abnimmt.

Hätte ich meinen Berechnungen eine andere für Molekulargewichtsbestimmungen bestehende Formel zu Grunde gelegt, z. B. statt der Substanzmenge auf 100 die Substanzmenge in 100 in Rechnung gezogen, hätte ich ferner die Volumvermehrung berücksichtigt, so würde der Abfall der Werte mit Zunahme der Konzentration noch mehr in die Augen fallen.

B. Über die Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeit.

Zur Orientierung über das gegenseitige Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit meiner Versuchssalze in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leitete ich alle Salze, soweit löslich, in diesen 3 Lösungsmitteln und stellte bei jedem einzelnen Salze die prozentuelle Leitfähigkeit in Methyl- und Äthylalkohol in Bezug auf Wasser = 100 bei verschiedenen aber für alle Lösungsmittel gleichen v v fest. Es zeigte sich bei den von mir angewandten im allgemeinen noch starken Konzentrationen, dass die prozentuelle Leitfähigkeit sowohl in Methyl- wie in Äthylalkohol mit Zunahme der Verdünnung stetig wächst, dass sich also, wenn auch bei verschiedenen Salzen in verschiedenem Masse, die Methyl- und Äthylalkoholwerte den Wasserwerten mehr und mehr nähern, während das gegenseitige Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit in diesen beiden Alkoholen für die ver-

schiedenen Verdünnungen eines Salzes gewöhnlich annähernd konstant bleibt.

In allen Fällen war die molekulare Leitfähigkeit am grössten in Wasser, dann folgte Methyl- und schliesslich Äthylalkohol.

Voellmer (Dissertation, Halle 1892) hat aus seinen Leitversuchen in Äthylalkohol, die er bei Temperaturen zwischen 10 und 25° C. ausführte, die Temperaturkoëffizienten für alle seine Versuchssalze berechnet. Da Voellmer teilweise mit den gleichen Salzen arbeitete wie ich, so habe auch ich die Temperaturkoëffizienten aus meinen Bestimmungen, die ich in Äthylalkohol stets bei 25° C. und 77 — 78° C. ausführte, berechnet. Während ich mit Zunahme der Temperatur bis fast zum Siedepunkte eine wesentliche Vergrösserung der Temperaturkoëffizienten erwartet hatte, fand ich durchgehends kleinere Werte als Voellmer. Demnach scheint Zunahme der Temperatur keine weitere Dissociation zu veranlassen, sondern die bessere Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen scheint wesentlich nur auf einer rascheren Bewegung der schon freien Jonen zu beruhen. Noch sei erwähnt, dass Wasserzusatz die Temperaturkoëffizienten sowohl für Methyl- wie für Äthylalkohol vergrössert.

Bei niederen Temperaturen erhöht, wie meine Versuche zeigen, Zusatz von wenig Wasser die molekulare Leitfähigkeit äthylalkoholischer Salzlösungen sehr wenig. Mit der Grösse des Wasserzusatzes vergrössert sich auch die Abweichung.

Merkwürdig verhalten sich methylalkoholische Salzlösungen bei einem Zusatz von Wasser. Während ich ein analoges Verhalten wie beim Äthylalkohol erwartet hatte, zeigen meine Versuche, dass die molekulare Leitfähigkeit von Salzen in Methylalkohol auf Zusatz von Wasser kleiner wird. Wie ich schon früher bemerkte, müssen von einem gewissen Wasserprozentgehalt an die Werte wieder ansteigen, sie müssen bei

einem durch Versuche bestimmbaren Prozentgehalt wieder mit den Werten des absoluten Methylalkohols zusammenfallen und sich schliesslich mit den Werten aus reinem Wasser decken.

Worauf das verschiedene Verhalten von Methyl- und Äthylalkohol auf Zugabe von Wasser, desgleichen worauf die Eigentümlichkeit beruht, dass sich die molekulare Leitfähigkeit in Äthylalkohol mit zunehmender Verdünnung nicht immer wie bei Wasser einem Maximalwert nähert, sondern mitunter sogar wieder zurückgeht, muss vorerst unentschieden bleiben.

C. Schluss.

Das Dissociationsvermögen einer Flüssigkeit hängt nach den neueren Untersuchungen hauptsächlich Nernsts von der Grösse der Dielektrizitätskonstanten ab. Nernst nimmt gestützt auf seine Versuche an, dass alle an und für sich nicht leitenden Flüssigkeiten eine dissociierende Kraft aufgespeichert enthalten, aber in verschiedenem Masse. Unter anderen Flüssigkeiten wurden auch die Dielektrizitätskonstanten für meine 3 Lösungsmittel bestimmt. Was die gefundenen Konstanten erwarten liessen, bestätigen meine Versuche: Wasser leitete am besten, dann folgte Methylalkohol und schliesslich Äthylalkohol mit ziemlich geringem Dissociationsvermögen. Dem Äthylalkohol eine dissociierende Kraft ganz abzusprechen und dem Methylalkohol eine gleiche wie dem Wasser zuzuschreiben, ist nach den Voraussetzungen Nernsts und nach meinen Nernsts Voraussetzungen bestätigenden Versuchen nicht angängig.

Nachdem meine Versuche zeigten, dass, was das Dissociationsvermögen anbelangt, vom Wasser über den Methyl- zum Äthylalkohol ein allmählicher Übergang stattfindet, so ist es von grossem Interesse, zu erproben, ob die allmähliche Abnahme des Dissociationsvermögens

bei den höheren Alkoholen sich fortsetzt und ob man also dann bei höheren Alkoholen mit einer gewissen Sicherheit auf genaue Resultate bei Molekulargewichtsbestimmungen von Salzen rechnen kann.

Wie mir Herr Professor Beckmann mitteilt, sind derartige Versuche bereits in Aussicht genommen (eine soeben erschienene Dissertation von Schlamp [Giessen 1894] bestätigt meine Vermutungen für Propylalkohol), desgleichen eingehendere Studien über die Brauchbarkeit von Phenolen.

Zum Schlusse spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Beckmann, für seine Anregung zu dieser Arbeit sowie für die gütigen Ratschläge, mit welchen er mir stets gerne zur Seite stand, ergebenst meinen besten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich, Armin Kerler, geboren in Memmingen am 8. Dezember 1867, besuchte die Volks- und Lateinschule Memmingens, die erste Klasse des Gymnasiums zu Kempten und brachte dann die für die Apothekerlaufbahn vorgeschriebenen drei Lehrjahre in der Rehmschen Apotheke in Memmingen zu. Nach im Jahre 1887 bestandener Apothekergehilfenprüfung konditionierte ich in den Städten Ravensburg, Mainz und Freiburg, wobei ich mit meinem letzten Konditionsjahre den Dienst als Einjährig-Freiwilliger beim 120. Infanterie-Regiment verband.

Im Herbste 1890 besuchte ich die Universität München, der ich ein Semester lang angehörte, und hierauf im Sommer 1891 die Universität Erlangen, an welcher ich im Sommer 1892 die pharmazeutische Approbationsprüfung mit dem Prädikate „sehr gut“ bestand. Vom Wintersemester 1892/93 ab war ich von neuem an der Universität Erlangen immatrikuliert und nach Erledigung der für die chemische Praxis nötigen allgemeinen Vorarbeiten im Laboratorium für angewandte Chemie des Herrn Professor Dr. E. Beckmann hauptsächlich mit der Ausführung voranstehender Arbeit beschäftigt.

Erlangen, im Juni 1894.